JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FUENFUNDVIERZIGSTER BAND.



LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNULÉ

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUES DE L'... ORSAY

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 37.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

212403

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

INHALT

des siebenunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(14. Januar 1888.)

Seite

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

I. A. Claus u. Al. Meixner: Zur Kenntniss des Narceïns 1

II. Fr. Kehrmann: Ueber Jodphenolsulfonsäuren (I. Mittheilung) 9

III. A. Claus: Ueber (2—5) Bibromcymol 14

R. Jacoby: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol 28

Zweites Heft.

(31. Januar 1888.)

A. C. Geitel: Ueber die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. deren Triglyceride 53

Br. Franke: Untersuchungen über Schlagwetter . . . 91

O. Loew: Einige Bemerkungen über Enzyme 101

J. Thomsen: Ueber die Reaction zwischen Gold und Chlor, Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 105

Seite
G. Gustavson: Ueber die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid 108
P. Hautefeuille u. J. Margottet: Ueber Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde 111

Drittes und viertes Heft.

(24. Februar 1888.)

Br. Franke: Untersuchungen über Schlagwetter (Schluss) 113
Th. Curtius u. F. Henkel: Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung 137
Th. Curtius u. Fr. Göbel: Ueber Glycocoläther . . . 150
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
IV. A. Claus u. Schoneveld van der Cloet: Ueber Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure 181
V. A. Claus u. H. Kurz: Zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäuren 196
A. Claus: Berichtigung 202
O. Loew: Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan 203
R. Otto: Ueber Benzoltetrasulfid und p-Toluoltetrasulfid (nach Untersuchungen von A. Milch) 207
E. Ostermayer: Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen 213

Fünftes Heft.

(7. März 1888.)

A. Röhrig: Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze 217
Cl. Winkler: Zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter“ 254
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
VI. A. Claus: Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren 258

Sechstes und siebentes Heft.

(11. April 1888.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

40. M. Const. u. Al. Saytzeff: Ueber eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure 269

Mittheilungen aus dem agronomischen Laboratorium der Universität Kasan.

1. Bas. Sorokin: Die Anilide und Toluide der Glycosen 291
2. Derselbe: Wirkung von Anilin auf Isosaccharin 318
3. Derselbe: Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins 320

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

VII. Fr. Kehrmann: Ueber Jodphenolsulfonsäuren (II. Mittheilung) 334

G. Neumann: Eine Methode zur Entwicklung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate 342

C. Willgerodt u. M. Ferko: Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins 345

Fr. Kehrmann: Ueber Dijodphenolsulfonsäure (Antwort auf E. Ostermayer's Abhandlung: Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure etc.) 359

Achtes Heft.

(28. April 1888.)

C. Willgerodt u. Genieser: Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms 361

N. v. Klobukow: Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen 375

Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. I. Abhandlung 382

Seite
E. von Meyer: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls 396
J. Tröger: Verhalten des Cyanisobutyls und Cyanisoamyls gegen Natrium 407
E. v. Meyer: Zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanathins aus Cyanäthyl 411
E. v. Cochenhausen: Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers 413

Neuntes Heft.

(2. Juni 1888.)

Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. (Zweite Abhandlung) 417
Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids. Mittheilung aus dem Laboratorium von **A. Weddige.**
III. H. Finger: Ueber Benzazimid 431
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
VIII. C. Willgerodt: Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen 446
IX. Derselbe: Vorläufige Mittheilungen zur Kenntniss der Hydrazine 449
X. A. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne 455
R. Fresenius: Chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden 465
A. Michael: Ueber das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol 469
Fr. Kehrmann: Berichtigung 472

Zehntes und elftes Heft.

(16. Juni 1888.)

A. Michael: Zur Constitution des Natriumacetessigäthers 473
Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. (Dritte Abhandlung) 531

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS
BIBLIOTHÈQUES DE
ORSAY

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

I. Zur Kenntniss des Narceïns;

von

Ad. Claus und Al. Meixner.

In einer Mittheilung[1]) über die Halogenalkyladditionsprodukte des Narceïns hatte der eine von uns beiläufig eines bei 162° schmelzenden Produktes erwähnt, das bei gelinder Oxydation des käuflichen Narceïns mit Kaliumpermanganat entsteht, und das damals als eine neue Base angesprochen wurde. Eine genauere Untersuchung hat ergeben, dass erst in diesem Präparat das reine Narceïn von der Zusammensetzung:

$$C_{23}H_{29}NO_9$$

vorliegt, während die käuflichen Präparate mit dem Schmelzpunkt 145° offenbar noch geringe Mengen anderer Substanzen enthalten, welche bei der gemässigten Oxydation[2]) durch Permanganat zuerst der Zersetzung anheimfallen. — Wendet man auf das käufliche Narceïn nahezu die gleiche Gewichtsmenge Permanganat und die zur Umsetzung nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure an, so kann man sicher sein, das reine Alkaloïd — wenn auch allerdings mit ziemlichem Verlust — zu erhalten. Dasselbe besitzt die

[1]) Claus u. Ritzefeld, Ber. 18, 1575.

[2]) Das Nähere findet sich: Al. Meixner, Beiträge zur Kenntniss des Narceïns, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.

für das Narceïn angegebenen Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der, wie gesagt, 162° (uncorr.) ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Chloroform, gar nicht in Aether und Benzol, und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadeln. —

Berechnet für $C_{23}H_{29}NO_9$:	Gefunden:
C = 59,61 %	59,42 %
H = 6,26 „	6,42 „

Das Platindoppelsalz erhält man aus der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in Form von schönen, goldgelben Nadeln, welche bei 195° (uncorr.) schmelzen: Sie sind in Wasser, ebenso in Salzsäure schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser — die Analysen führen zu der Formel:

$$(C_{23}H_{29}NO_9 . HCl)_2 . PtCl_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,25 %	41,29 %
H = 4,48 „	4,64 „
N = 2,09 „	2,68 „
Pt = 14,76 „	14,77 „ bis 14,62 %.

Auch das reine Narceïn wird von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht oxydirt, so dass man, wie oben angedeutet, den Punkt, wenn die Verunreinigungen zerstört sind, nicht etwa an einem langsameren Verschwinden der Farbe des hinzugefügten Chamäleons erkennen kann. Wenn man reines Narceïn in der zu seiner Lösung nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure löst und nun mit einer 2procentigen Lösung von Permanganat titrirt, bis auch nach einigem Schütteln die violette Farbe nicht mehr verschwindet, so ist etwa die dreifache Gewichtsmenge Permanganat — das ist auf 1 Mol. Narceïn fast genau $4^1/_3$ Mol. Permanganat ($K_2Mn_2O_8$), oder nahezu 14 Atome Sauerstoff — verbraucht worden; und wenn man in genügend verdünnter Lösung und unter Einhaltung einer Temperatur von 20°—23° operirt hat, dann gelingt es, aus der nach dem Abfiltriren des Braunsteins erhaltenen, grünlich fluorescirenden Flüssigkeit eine schön krystallisirende Säure, wir nennen sie:

Narceïnsäure

zu isoliren. — Zu ihrer Gewinnung ist es wesentlich, dass die Flüssigkeit, die bei der Oxydation von 20 Grm. Narceïn immerhin ein Volumen von mehr als 3000 Ccm. repräsentirt, beim Eindampfen genau neutral gehalten wird, und dass die Abscheidung der Säure aus der auf etwa 100—150 Ccm. eingeengten Salzlösung vorsichtig geschieht. Man verfährt dazu am besten so, dass man die wässrige Lösung mit Aether überschichtet und jedesmal nach dem Zusatz von einigen Tropfen nicht zu concentrirter Schwefelsäure tüchtig durchschüttelt. Dabei geht jedoch auch nach wiederholtem Ausschütteln nicht alle Narceïnsäure in die ätherische Lösung, sondern ein beträchtlicher Theil bleibt in der saueren, wässrigen Flüssigkeit gelöst. Um diesen zu gewinnen, wird zunächst mit Alkali neutralisirt, und nach event. weiterem Einengen der Lösung durch Zusatz von 2—3 Volumina Alkohol der grösste Theil des Kaliumsulfats ausgeschieden. Die durch Eindampfen vom Alkohol befreite Lösung wird sodann mit Silbernitrat versetzt, und der dadurch entstandene weisse Niederschlag nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat vom Schwefelsilberniederschlag wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand zur Entfernung der etwa noch anhängenden Spuren von Salpeter[1]) aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Narceïnsäure krystallisirt aus heissem Wasser in fast farblosen, ganz schwach gelblich gefärbt erscheinenden, glänzenden, dem rhombischen oder monoklinen System angehörenden Kryställchen, die von 3 Pinakoïdflächen begrenzt sind. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung, indem sie unter Entwicklung von Kohlensäure und von Dimethylamin bei 184° (uncorr.) schmilzt. — Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform etc. ebenso, wie in heissem Wasser leicht löslich.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallwasser und entsprechen, wie die folgenden analytischen Bestimmungen erweisen, in ihrer Zusammensetzung der Formel:

$$C_{15}H_{15}NO_8 + 3H_2O.$$

[1]) Das Salz ist in reinem Wasser nicht ganz unlöslich und kann daher ohne Verlust nicht ganz ausgewaschen werden.

Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 110°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 13,81%	13,82%.

Die Analysen der bei 110° entwässerten Säure gaben folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,41%	53,07%—53,06%
H = 4,45 „	4,59 „ — 4,64 „
N = 4,14 „	4,05 „

Die Ausbeuten an Narceïnsäure, die wir erhielten, betrugen im günstigsten Fall 8% vom Gewicht des zur Oxydation gebrachten Narceïns. Die neben dieser Säure entstehenden Oxydationsprodukte bilden braune, syrupartige Massen, die wir nicht weiter untersucht haben.

Narceïnsaure Salze.

Die Narceïnsäure ist eine dreibasische Säure und bildet dem entsprechend drei Reihen von Salzen, von denen wir vorläufig die folgenden dargestellt und untersucht haben.

Trinatriumsalz: $C_{15}H_{12}NO_8.Na_3$, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 17,12%	17,07%.

Dinatriumsalz: $C_{15}H_{13}NO_8.Na_2 + 5H_2O$, in der gewöhnlichen Weise aus dem Trinatriumsalz durch Versetzen desselben mit dem halben Gewicht der zu seiner Darstellung verwendeten Menge Narceïnsäure dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen farblosen Nädelchen, welche $5H_2O$ enthalten und bei 85° (uncorr.) im Krystallwasser schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 19,10%	19,17%.

Die bei 110° entwässerte Verbindung liess finden:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 12,07%	12,24%.

Mononatriumsalz: $C_{15}H_{14}NO_8 . Na + 4^1/_2 H_2O$, bildet ebenfalls kleine Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 18,41\%$	18,61 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Na = 6,40\%$	6,81 %.

Neutrales narceinsaures Barium:

$$(C_{15}H_{12}NO_8)_2 . Ba_3 + 5H_2O,$$

krystallisirt in feinen, schneeweissen, nach dem Trocknen zu einem Filz sich zusammenlegenden Nädelchen, die in Wasser recht leicht, in Alkohol dagegen kaum löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7,69\%$	7,79 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 38,09\%$	37,97 %.

Neutrales narceinsaures Silber: $C_{15}H_{12}NO_8 . Ag_3$, aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt, bildet einen weissen, amorphen, pulverförmigen Niederschlag, der sich im feuchten Zustand am Licht leicht färbt und in reinem Wasser nicht unlöslich ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 27,35\%$	27,06 %
$H = 1,90$ „	2.52 „
$Ag = 49,23$ „	49,53 „ bis 49,08 %.

Die Untersuchung weiterer Salze, sowie der Ester etc. der Narceinsäure wird vorbehalten. Zunächst möchten die im Vorstehenden beschriebenen Derivate zur Charakterisirung der Narceinsäure als dreibasischer Säure genügen, und wir haben das uns zu Gebot stehende Material zu einer eingehenderen Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Narceinsäure verwendet. Dabei hat sich denn ergeben, dass diese Säure beim Erhitzen auf 180° — 200° fast glattauf zerfällt in Kohlensäure, Dimethylamin und eine neue Säure von der Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_8$, die wir

als eine Dioxynaphtalsäure definirt haben. — Ueber die quantitativen Beziehungen, nach denen diese drei Zersetzungsprodukte entstehen, müssen wir uns den experimentellen Nachweis noch vorbehalten. Die Narceïnsäure wurde im Oelbad, dessen Temperatur auf 190°—200° gehalten wurde, unter Durchleiten eines langsamen Stromes von kohlensäurefreier Luft erhitzt und die Gase zuerst durch schwach erwärmte verdünnte Salzsäure, sodann durch Barytwasser geleitet. Aus der Salzsäure wurde ein Platindoppelsalz erhalten, dessen Platingehalt genau auf die Formel:

$$(NH.(CH_3)_2.HCl)_2.PtCl_4$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 39,24%	39,19%,

stimmt, in der Barytlösung entstand ein reichlicher Niederschlag von Bariumcarbonat, und nach beendeter Gasentwicklung hinterblieb ein geschmolzener, braungefärbter Rückstand, der beim langsamen Abkühlen bei etwa 146° zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrte.

Dioxynaphtalindicarbonsäure.

Man erhält diese Säure aus dem Schmelzungsrückstand der Narceïnsäure, da die anhängenden, braun gefärbten Verunreinigungen durch Umkrystallisiren kaum zu entfernen sind, am leichtesten rein durch Sublimation. Sie bildet, so gereinigt, lange, schneeweisse, meist federartig verzweigte Nadeln, die bei 162° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in Aether, Chloroform etc. leicht löslich, lösen sich dagegen in heissem Wasser und ebenso auch in Alkohol nur in geringer Menge auf. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung hat denselben Schmelzpunkt 162° und dieselbe Zusammensetzung, wie das sublimirte Präparat; es tritt demnach bei der Sublimation eine Anhydridbildung nicht ein!

Die Analysen ergaben folgende auf die Formel:

$$C_{12}H_8O_6$$

gut stimmende Resultate:

Berechnet;	Gefunden:
C = 58,07%	58,08% bis 58,28%
H = 3,28 „	3,64 „ „ 3,73 „

Salze der Dioxynaphtalsäure.

Neutrales Natriumsalz: $C_{12}H_6O_6 . Na_2 + 6H_2O$, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 27{,}00\,\%$	26,86 %.

Für das entwässerte Salz:

$Na = 15{,}07\,\%$	15,20 %.

Saures Natriumsalz: $C_{12}H_7O_6 . Na + 5^1/_2 H_2O$, bildet kleine mikroskopische Nädelchen.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 26{,}82\,\%$	26,44 %.

Für das wasserfreie Salz:

$Na = 8{,}55\,\%$	8,42 %.

Neutrales Bariumsalz: $C_{12}H_6O_6 . Ba + 2H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung, die soweit eingedampft ist, dass sich eine Krystallhaut bildet, in kleinen, sternförmig gruppirten, farblosen Nädelchen aus.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 8{,}59\,\%$	8,98 %.

Für das entwässerte Salz:

$Ba = 35{,}77\,\%$	35,54 %.

Neutrales Silbersalz: $C_{12}H_6O_6 . Ag_2$, ist ein weisser, pulveriger Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,16 %	31,15 %
H = 1,52 „	1,93 „
Ag = 46,75 „	46,70 „ bis 46,76 %.

Ist mit der Untersuchung dieser Salze die Definirung der aus der Narceïnsäure entstehenden neuen Säure als einer zweibasischen Säure mit Sicherheit gegeben, so gelang es andererseits ohne Schwierigkeit, die ausser den vier Sauerstoffatomen der zwei Carboxylgruppen im Molekül der Säure noch enthaltenen zwei weiteren Sauerstoffatome durch Reduction mit Jodwasserstoff zu entfernen und so zu einer zweibasischen Säure von der Formel:

$$C_{12}H_8O_4$$

zu gelangen, die sich nun weiter direct als eine Dicarbonsäure des Naphtalins erkennen liess.

Naphthalsäure.

Zur Darstellung dieser Naphtalsäure wird die Dioxysäure mit etwa dem vierfachen Gewicht amorphen Phosphor und mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu einem Brei angerührt, und dieser nach Zusatz von etwas Jod mehrere Tage lang erhitzt. Es ist schon nöthig, die Reaction 6—7 Tage lang im Gange zu erhalten, um eine einigermassen vollständige Reduction zu erzielen. Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser wird mit Kali neutralisirt, die Lösung vom Phosphor abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Auf Zusatz von Säure scheidet sich die Naphtalsäure als flockiger Niederschlag ab und kann, da sie in Aether und auch in Wasser selbst in kochendem, unlöslich ist, leicht rein und frei von etwa noch unverändert gebliebener Muttersubstanz erhalten werden. In Alkohol ist die Säure löslich und besitzt den Schmelzpunkt 250°—253°

Genauer untersucht wurde bis jetzt nur das

Bleisalz, das aus der Lösung des neutralen Natronsalzes auf Zusatz von Bleinitrat als weiss-grauer Niederschlag erhalten wird, der wasserfrei und im Wasser unlöslich ist. Die Zahlen der Analysen führen zu der Formel:

$$C_{12}H_6O_4.Pb.$$

Berechnet:	Gefunden
C = 34,20%	34,31%
H = 1,42 „	1,71 „
Pb = 49,16 „	49,55 „

Ausserdem wurde die Säure mit Kalk gemengt der Destillation unterworfen, und dabei wurde Naphtalin erhalten, welches sowohl durch den Geruch, wie durch die Krystallform und den Schmelzpunkt, der als 79° bestimmt wurde, identificirt werden konnte.

In ihren Eigenschaften steht diese von uns aus dem Narcein erhaltene Naphtalsäure der sogenannten γ-Naphthalindicarbonsäure von Wichelhaus und Darmstädter[1]) am nächsten; doch können erst weitere Unter-

[1]) Ann. Chem. 152, 309.

suchungen über die Frage, ob sie wirklich mit dieser Säure identisch ist, entscheiden. Mit der bestuntersuchten Säure der gleichen Zusammensetzung, der Naphtalsäure aus Acenaphten, ist sie sicher nicht identisch!

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass das Narcein in naher Beziehung zu dem Naphtalin steht. Ohne weiteres jedoch den Schluss daraus zu ziehen, dass in dem Narcein wirklich ein Naphtalinkern als solcher vorhanden sein müsse, scheint uns nicht gerechtfertigt, vielmehr gestatten unsere Versuche nur den Schluss, dass in dem Kohlenstoffkern des Narceïns ein Complex enthalten ist, welcher sich unter Umständen zu einem Naphtalinkern schliesst und die Narceïnsäure als ein Derivat einer Naphtalsäure entstehen lässt. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir aus dem reinen Narcein (Schmelzp. 162°) durch Oxydation mit Eisenchlorid Hemipinsäure nicht erhalten konnten. Eisenchlorid scheint auf reines Narcein gar nicht einzuwirken, doch werden auch in dieser Richtung unsere Versuche, die wir zunächst auf die Oxydation der Additionsprodukte des Narceïns mit Halogenalkylen und der aus diesen sich ableitenden Basen ausgedehnt haben, fortgesetzt.

Freiburg i. B., December 1887.

II. Ueber Jodphenolsulfonsäuren;

von

Fr. Kehrmann.

I. Mittheilung.

Schon seit einiger Zeit wurden von mir in Gemeinschaft mit Herrn A. L. Guitermann im organischen Laboratorium der Basler Universität Versuche in der

Absicht ausgeführt, zu den jodirten Phenolsulfonsäuren zu gelangen, da Repräsentanten dieser Körperklasse bisher kaum bekannt sind und durch ihre Darstellung eine fühlbare Lücke in unserer Kenntniss der halogensubstituirten Phenolsulfonsäuren ausgefüllt sein würde.

Diese Versuche wurden von mir im hiesigen Laboratorium fortgesetzt; wegen ihrer Unvollständigkeit würde eine Publikation der erlangten Resultate noch hinaus geschoben worden sein, wenn nicht inzwischen von anderer Seite das gleiche Gebiet bearbeitet worden wäre.

E. Ostermayer[1]) hat nämlich ähnliche Versuche ebenfalls bereits seit einiger Zeit ausgeführt in der Absicht, zu voraussichtlich wirksamen antiseptischen Mitteln zu gelangen, und die Firma Trommsdorff in Erfurt hat kürzlich ein Verfahren zum Patent angemeldet, wonach jodirte Phenolsulfonsäuren gebildet werden, wenn Paraphenolsulfonsäure, Orthophenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure (welche, ist nicht erwähnt) und Thymolsulfonsäure in saurer Lösung und in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit Jod behandelt werden.

Die betreffende Patentschrift nun besagt Folgendes[1]):

„Behandelt man die bekannten Phenolsulfonsäuren oder deren Salze mit ihrer äquivalenten Menge Jod in Form von Jodsäure und Jod u. s. w. u. s. w. . . . . so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Gemisch mehrerer jodirter Sulfonsäuren aus. Zunächst krystallisirt bei Anwendung des paraphenolsulfonsauren Kaliums eine in Wasser schwerlösliche Jodparaphenolsulfonsäure aus, während aus dem bei gelinder Wärme eingedampften Filtrat eine leicht lösliche Jodphenolparasulfonsäure anschiesst. Die schwerer lösliche krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln, die leichtlösliche in farblosen Schuppen."

In ganz derselben Weise wurde eine schwer und eine leicht lösliche Jodorthophenolsulfonsäure erhalten.

Die beiden so erhaltenen angeblichen Jodparaphenolsulfonsäuren wurden unter dem Namen „Sozojodol" I und II

[1]) Privatmittheilung.

von Tromsdorff in Erfurt auf der chemischen Ausstellung der jüngsten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden ausgestellt. Nach einer von Dr. Lassar[1]) in der Section für Dermatologie gemachten Angabe soll Trommsdorff's „Sozojodol" eine Monojodparaphenolsulfonsäure von der Formel $C_6H_3.J.OH.SO_3—OH$ sein und 42% Jod enthalten.

In Betreff des schwer löslichen Sozojodols Nr. I nun muss constatirt werden, dass es weder 42% Jod enthält, noch überhaupt eine Monojodphenolsulfonsäure darstellt. Löst man ein Molekül paraphenolsulfonsaures Kalium in überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und fügt unter stetem Umschwenken 1 Atom Jod in Gestalt einer gemischten Lösung der berechneten Mengen Jodkalium und jodsaures Kalium allmählich hinzu, so scheidet sich fein vertheiltes Jod aus, welches ziemlich schnell wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit lange, weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge gegen Ende der Operation breiartiges Erstarren der Lösung zur Folge hat. Werden diese Nadeln abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man mehrere Centimeter lange, stark lichtbrechende, dünne Prismen, welche nach Darstellung und Eigenschaften identisch sind mit „Sozojodol I schwer löslich" und also nach Ostermayer eine Monojodsulfonsäure sein sollen. Allein dem ist nicht so; diese Krystalle sind das primäre Kaliumsalz einer Dijodphenolsulfonsäure, wie die genaue Untersuchung der mehrmals umkrystallisirten Substanz beweist.

Eine Wasserbestimmung des lufttrocknen primären Kaliumsalzes ergab 2 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für $C_6J_2H_2KSO_4 + 2$ aqu.:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}2\%$	7,50%

Die Analyse des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

---

[1]) Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden Nr. 8, S. 341—342.

Berechnet für $C_6J_2H_3KSO_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 54,74 %	52,20	55,00 %
K = 8,40 „	8,86	—
S = 6,89 „	6,70	7,06 „

Die Ausbeute beträgt 70 %—80 % der Theorie.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 270° und beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Die heiss gesättigte Lösung lässt es beim Erkalten in prachtvollen, langen Nadeln auskrystallisiren. Beim langsamen Verdunsten erhält man kurze, dicke Prismen. Seine wässrige Lösung kann ziemlich lange ohne wesentliche Zersetzung gekocht werden.

Secundäres Kaliumsalz: $C_6H_2K_2J_2SO_4$. Löst man das saure Salz in heissem Wasser und neutralisirt mit Kaliumcarbonat oder Kali, so krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung das secundäre Salz in scheinbar quadratischen Formen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $C_6K_2J_2H_2SO_4$:	Gefunden:
K = 15,54 %	15,90.

Lässt man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man wasserhaltige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle.

Primäres Baryumsalz: $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3\,aq.$ wird aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch Versetzen seiner warm gesättigten Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum und Erkaltenlassen in weissen, glänzenden Nadeln erhalten und ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:	
	I.	II.
Ba = 13,88 %	13,92	13,30

Das Salz war für die Analyse bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes ergab:

Berechnet für $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3$ aq.:	Gefunden:
H_2O = 5,2 %	5,60 %

Das primäre Kupfersalz bildet weisslichgrüne, lange, monokline Prismen, leicht löslich in Wasser mit brauner

Farbe, das primäre Silbersalz einen feinpulverigen, fast unlöslichen, lichtbeständigen, weissen Niederschlag.

Freie Säure. Suspendirt man das primäre Baryumsalz in Wasser und zersetzt mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, ein Ueberschuss der letzteren ist möglichst zu vermeiden, so krystallisirt aus dem vorsichtig auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampften Filtrat, wobei sich die Lösung unter geringer Zersetzung etwas bräunlich färbt, die freie Säure nach kurzem Stehen im Exsiccator in gut ausgebildeten, grossen, monosymmetrischen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und an feuchter Luft bald zerfliessen. Ueber Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei die Krystalle unter Wasserverlust opak werden, ergaben sie folgende Zahlen bei der Verbrennung:

Berechnet für $C_6H_4J_2SO_4$:	Gefunden:
C = 16,90 %	16,89 %
H = 0,96 „	1,20 „

Bei langsamem Erhitzen der Krystalle auf 100° werden dieselben unter Wasserverlust undurchsichtig und schmelzen dann ganz scharf bei 120° zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 190° tritt dann Zersetzung unter Jodabscheidung ein.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch starke Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure zum Theil krystallinisch ausgeschieden.

Beim Eindampfen und Kochen, namentlich einer freie Mineralsäure enthaltenden Lösung tritt starke Zersetzung unter Braunfärbung und Ausscheiden von Jod ein.

In der bei der Darstellung des Kaliumsalzes restirenden Mutterlauge ist noch ziemlich viel unverändertes paraphenolsulfonsaures Kalium enthalten. Ein einziges Mal wurden nach wochenlangem Stehen aus derselben glänzende Blättchen erhalten, welche Jod enthielten, deren Menge jedoch zur Untersuchung zu gering war. Es scheinen daher bei der von uns eingehaltenen Art der Jodirung wesentliche Mengen anderer Produkte nicht gebildet zu werden.

Was nun die Stellung der beiden in die Paraphenol-

sulfonsäure eingetretenen Jodatome betrifft, so ist es nach den vorliegenden Analogien wohl zu erwarten, dass von den vier möglichen Isomeren hier die Verbindung vorliegt, welche die beiden Jodatome zu einander in Metastellung und dem Hydroxyle benachbart enthält, wie es folgende Structurformel zeigt:



Diese Voraussetzung bedarf noch der experimentellen Bestätigung, welche baldmöglichst erbracht werden soll. Ueber die in Angriff genommene Jodirung anderer Phenolsulfosäuren und zwar der Orthophenolsulfosäure, der Thymol-, Kresol-, Naphtholsulfosäuren, soll ebenfalls später berichtet werden. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich von Hrn. A. Jackson unterstützt, und will ich nicht verfehlen ihm an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank zu sagen.

Freiburg i. Br., im December 1887.

III. Ueber (2—5) Bibromcymol;

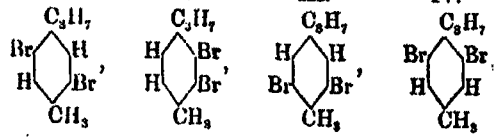
von

Ad. Claus.

Durch directe Einführung von 2 Atomen Brom für Wasserstoff in das p-Cymol erhält man nur ein beständiges Bibromderivat, welches zuerst von mir und Wimmel[1]) beschrieben und auf sein Verhalten gegen Oxydationsmittel etc. untersucht worden ist. — Durch diese Untersuchungen wurde festgestellt, dass in diesem Bibromcymol die beiden Bromatome am Benzolkern angelagert sind, und es handelte sich nun darum, für die Stellung derselben unter den folgenden 4 möglichen Formeln zu entscheiden:

[1]) Ber. 13, 902.

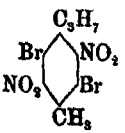
I. II. III. IV.



Wie aus den weiter unten ausführlich beschriebenen Versuchen hervorgeht, kommt unserm Bibromcymol die der Formel I entsprechende Structur zu; ich bezeichne die Verbindung daher als Para- oder (2—5) Bibromcymol.[1])

Zunächst hatte ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Th. Meyer[2]) die Einwirkung von Nitrirungsmitteln auf das Bibromcymol studirt, und dabei hatte sich ergeben, dass unter der Einwirkung eines Gemisches von Salpeterschwefelsäure wesentlich drei Nitroprodukte entstehen, von denen jedoch nur eins ein directes Nitroderivat des Bibromcymols ist. — Die Trennung und Reindarstellung dieser drei Nitrirungsprodukte ist ziemlich umständlich und gelingt am besten durch Combination von fractionirter Auflösung des Rohproduktes in Petroleumäther mit wiederholter fractionirter Krystallisation der auf diese Weise erhaltenen Lösungen und durch weiteres, ebenfalls noch oft zu wiederholendes Umkrystallisiren aus Eisessig oder Chloroform, bis sich die constanten Schmelzpunkte 149°—142° und 89° ergeben. — Von diesen drei Verbindungen ist die bei 149° schmelzende:

Binitrobibromcymol, dem die folgende Structur zukommt:



Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform ziemlich leicht, in Petroleum schwerer löslich, und krystallisirt in der Regel in aus Säulen oder Nadeln

[1]) In allen mit Zahlen gegebenen Ortsbestimmungen ist stets von der Methylgruppe des p-Cymols als 1 ausgegangen.

[2]) Ueber Nitro- und Sulfon-Derivate des Bibromcymols: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1881.

gebildeten, warzenförmigen Aggregaten: Nur beim Erkalten einer heissgesättigten alkoholischen Lösung erhält man auch einzelne, feine Nadeln, die dann farblos erscheinen, während die charakteristischen Krystallaggregate immer eine deutlich gelbe Färbung zeigen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,42%	31,30 „
H = 2,62 „	3,35 „
N = 7,33 „	7,72 „
Br = 41,88 „	42,24 „

Das Binitrobibromcymol ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Von rauchender Salpetersäure wird es auch nach längerem Erhitzen auf 280° im geschlossenen Rohr nur unvollständig zersetzt, und durch alkoholische oder concentrirte wässrige Kalilauge wird es auch nach stundenlangem Kochen kaum angegriffen; wenigstens sind dann nur Spuren von Brom in den alkalischen Lösungen nachzuweisen, und abgesehen von einer mehr oder weniger schwachen Braunfärbung erhält man das unveränderte Präparat wieder. Auch alkoholische Ammoniaklösung ist selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° ohne Einwirkung, und Anilin kann vom Binitrobibromcymol ohne Umsetzung abdestillirt werden; diese letztere Reaction kann man praktisch benutzen, um das Binitrobibromcymol in einfacher Weise von der bei 142° schmelzenden Nitroverbindung frei zu erhalten, da diese beim Kochen mit Anilin leicht ein Bromatom unter Bildung eines in Alkohol schwerer löslichen Anilids austauscht.

Das zweite bei 142° schmelzende Nitroprodukt ist ein: **Binitrobibromtoluol.** Es ist nicht leicht, diese Verbindung absolut rein von dem zuerst beschriebenen Cymolderivat zu erhalten, das kommt wohl auch in den folgenden Analysen etwas zum Ausdruck, doch lassen dieselben, ebenso wie die unten angeführten Analysen des aus ihm dargestellten Anilids an der Zusammensetzung keinen Zweifel:

Berechnet für $C_7H_4Br_2(NO_2)_2$:	Gefunden:
C = 24,71 %	24,92% — 24,77 %
H = 1,18 „	2,00 — 1,69 „
N = 8,24 „	7,98 „ — 8,55 „
Br = 47,06 „	46,00 „ — 47,37 „

Das Binitrobibromtoluol ist, ausser in Wasser, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, und krystallisirt meist in kleinen, spitzen, schwachgelblichen Nadeln; beim langsamen Auskrystallisiren aus den Lösungen in Eisessig oder Chloroform erhält man jedoch unter Umständen grosse, schön ausgebildete gelbe Prismen von mehreren Centimetern Länge. Beide Formen schmelzen constant bei 142° (uncorr.). — Es sublimirt ziemlich leicht zu dünnen, kleinen Blättchen.

Das Binitrobibromtoluol enthält ein unter der Einwirkung von alkalischen Reagentien leicht austauschbares Bromatom. Beim Behandeln mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge entsteht schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, eine braune, schliesslich fast schwarze Lösung, aus der — nach dem Entfernen des Alkohols — durch Salpetersäure eine braunrothe, harzige Masse gefällt wird: offenbar ein Phenol, das wir jedoch bisher nicht näher untersucht haben. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Lösung ist Brom in Form von Bromwasserstoff in reichlicher Menge enthalten.

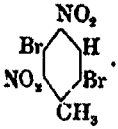
Ein handlicheres Produkt erhält man durch die Einwirkung von Anilin. Erhitzt man nämlich das Binitrobibromtoluol mit überschüssigem Anilin einige Zeit auf den Siedepunkt des letzteren, und destillirt dann das unveränderte Anilin ab, so hinterbleibt ein fester, dunkelrother Rückstand, der beim Umkrystallisiren schöne, orangerothe, glänzende Nadeln liefert. Diese Verbindung ist:

Binitrobromtolyl-Anilin: $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H.CH_3.(NO_2)_2.Br, \\ H \end{cases}$

das in seinem Aeussern dem Dinitrophenyl-Anilin aus α-Dinitrochlorbenzol und Anilin ausserordentlich ähnlich ist. Dieses Anilin ist unlöslich in Wasser, nur sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Eisessig und Chloroform. Es schmilzt bei 116° (uncorr.). Durch Kochen mit Kalilauge wird es nur langsam angegriffen und liefert bei anhaltender Einwirkung derselben eine ebensolche braune Lösung, wie sie auch aus dem Binitrobibromtoluol selbst erhalten wird. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,32 %	45,06 %—44,55 %
H = 2,84 „	3,34 „ — 3,01 „
N = 11,93 „	12,05 „ —11,66 „
Br = 22,73 „	22,77 „ — 22,99 „

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass dieses Binitrobibromtoluol aus dem im folgenden näher zu beschreibenden Mononitrobibromtoluol durch weitergehende Nitrirung entstanden[1]) ist; und da für das Letztere (s. w. u.) nachgewiesen ist, dass es sich vom Bibromcymol in der Weise ableitet, dass die Nitrogruppe in Parastellung zur Methylgruppe, also an die Stelle des Propyls getreten ist, so folgt mit ziemlicher Bestimmtheit für unser Binitrobibrom-toluol die folgende Structurformel:



Und danach ist es unzweifelhaft das in Stellung 5, also in Orthostellung zu jeder der beiden Nitrogruppen, stehende Bromatom, welches bei den oben beschriebenen Reactionen ausgetauscht wird. Ich behalte mir vor, nach Beendigung weiterer Versuche auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Das dritte, bei der Nitrirung des Bibromcymols entstehende Produkt endlich tritt, wenn in der oben beschriebenen Weise mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirt wird, nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge auf; dagegen wird es nach Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit R. Graetzel[2]) ausgeführt habe, leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man das Bibromcymol mit rauchender Salpetersäure allein und unter Vermeidung von Druck einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Diese Verbindung ist ein: Mononitrobibromtoluol, das offenbar nur deshalb

[1]) Versuche, dieses direct nachzuweisen, habe ich soeben in Angriff nehmen lassen.

[2]) S. dessen Inaug.-Dissertat.: Zur Kenntniss des Bibromcymols, Freiburg i. B. 1884.

unter den zuletzt angegebenen Bedingungen in reichlicherer Menge, resp. als fast einziges Produkt, erhalten wird, weil es sonst zu dem oben beschriebenen Binitrobibromtuluol weiter nitrirt wird.

Das Nitrobibromtoluol ist von den 3 Nitrirungsprodukten des Bibromcymols das in Petroleum, Alkohol etc. am leichtesten lösliche; es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die namentlich aus heisser Weingeistlösung schön, bis zu 3 Cm. Länge, erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt ist 87° (uncorr.), und mit Wasserdampf sind sie flüchtig.

Bei den Analysen erhielt Graetzel folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 54,23 %	53,7 %
N = 4,74 „	4,74 %

Nach seinen Eigenschaften ist dieses Nitrobibromtoluol identisch mit der von Nevile und Winther[1]) einerseits beim Nitriren des sogenannten p-Bibromtoluol, andererseits durch Austausch der Amidgruppe gegen Brom aus dem o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin ($C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{4}{N}O_2 . \overset{5}{N}H_2$) erhaltenen Verbindung, der ihrer Entstehung nach zweifellos die Structur:



zuzuschreiben ist. Um die Beziehungen unseres Nitrobibromtoluols ausser jeden Zweifel zu setzen, haben wir es zunächst zu dem entsprechenden Bibromtoluidin reducirt, und dieses dann durch Entbromung in das ihm zu Grunde liegende Toluidin übergeführt.

Für die erstere Reaction fand Graetzel Zink und Salzsäure als das beste Reductionsmittel. Es wurde dabei leicht das schon von Wroblevsky[2]) beschriebene p-Bibrom-p-Toluidin — das 2—5 p-Toluidin — erhalten. Dasselbe krystallisirt, nachdem es am einfachsten durch Destillation

[1]) Ber. 13, 972.
[2]) Ann. Chem. 168, 185.

mit Wasserdampf gereinigt ist, beim Eindunsten der alkoholischen Lösung langsam in aus Nädelchen gebildeten warzenförmigen Aggregaten, deren Schmelzpunkt zu 85° (uncorr.) gefunden wurde. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man es als einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen einen aus feinen Nädelchen bestehenden Filz bildet, dessen Schmelzpunkt zu 83° (uncorr.) sich ergab.

Die Analysen dieses Bibromtoluidins führten Herrn Graetzel zu folgenden Zahlen:

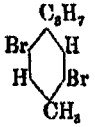
Berechnet:	Gefunden:
Br = 60,37 %	59,81 %
N = 5,24 „	5,65 „

Wie schon von Wroblewsky angegeben ist, bildet dieses 2—5 Bibrom-p-Toluidin weder ein salzsaures Salz noch eine Platinchloridverbindung und ebensowenig lässt sich nach unseren Erfahrungen ein oxalsaures Salz darstellen. Durch langes Schütteln seiner wässrig-alkoholischen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam gelang es, die Verbindung zu entbromen, und das bei dieser Reduction erhaltene Toluidin konnte nun durch seinen Schmelzpunkt (45°), sowie durch Darstellung des krystallisirten Oxalates mit aller Sicherheit als p-Toluidin festgestellt werden.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht also mit absoluter Sicherheit hervor, dass in dem Nitrobibromtoluol die Nitrogruppe zur Methylgruppe in Parastellung steht: Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Bibromcymol wird demnach der Propylrest wegoxydirt und an seine Stelle tritt eine Nitrogruppe: Eine Reaction, zu der meines Wissens ein Analogon bis jetzt noch nicht bekannt ist! Uebrigens sei erwähnt, dass in besonders zu diesem Zweck angestellten Versuchen die ununterbrochene Entwicklung von Kohlensäure während der Reaction nachgewiesen wurde.

Auch der Stellungsnachweis für die beiden Bromatome im Bibromcymol ist mit den obigen Versuchen wohl in einwandsfreier Weise geliefert, denn da aus ihm

dasselbe Nitrobibromtoluol entsteht, welches beim Nitriren des p-Bibromtoluols erhalten wird, so müssen auch im Bibromcymol die beiden Bromatome zu einander in Parastellung stehen, und seine Structur entspricht daher dem Schema:



Gleichzeitig mit den zuletzt erwähnten Versuchen hatte ich übrigens in Gemeinschaft mit E. Kirsch[1]) die Ortsbestimmung für die Bromatome im Bibromcymol auf eine andere Weise in Angriff genommen, indem wir das Bibromcymol zunächst zu Bibromterephtalsäure oxydirten und diese durch Destillation mit Kalk in die entsprechende Bibrombenzoësäure, resp. in das entsprechende Bibrombenzol überzuführen suchten. — Indessen geht das nicht so einfach und glatt, wie man vielleicht von vornherein hätte erwarten können, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen und mit Aufwendung von sehr reichlichem Material ist es uns gelungen, das gewünschte Bibrombenzol zu erhalten; die Reaction so zu leiten, dass nur eine Carboxylgruppe abgespalten wird, und Bibrombenzoësäure entsteht, erscheint nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht möglich. Die besten Ausbeuten an Bibrombenzol erhielten wir bei folgender Verfahrungsweise: die Bibromterephtalsäure wird mit der berechneten Menge frisch geglühten Kalks (2 Mol. CaO auf 1 Mol. Säure) innig gemengt, und von der Mischung kleine Portionen, nicht mehr als $2-2^1/_2$ Grm., in Verbrennungsröhren, die auf der einen Seite zugeschmolzen sind, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet. Die Verbrennungsröhren werden nun mit der Saugpumpe in Verbindung gesetzt und nachdem eine ziemliche Luftverdünnung erreicht ist, wird zuerst langsam erwärmt und allmählich die Temperatur bis gegen 300° gesteigert. Das Einhalten dieser Bedingungen ist für das Gelingen der Operation ab-

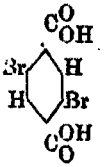
[1]) Beiträge zur Kenntniss des Bibromcymols; Inaug. Dissertat. Freiburg i. B. 1884.

solut nothwendig, und namentlich wenn man rasch erhitzt und die Temperatur über den genannten Grad steigen lässt, dann geräth die ganze Masse auf einmal zum Aufglühen, ein Sublimationsprodukt entsteht nicht, und der Rückstand bildet eine grauschwarze pyrophorische Masse, die, sobald sie beim Ausgiessen der Röhren mit der Luft in Berührung kommt, sich von selbst entzündet. Die Ausbeute an Sublimationsprodukt ist übrigens auch im günstigsten Fall immerhin eine recht geringe, und wir haben die Produkte aus etwa 50 in der eben beschriebenen Weise beschickten Röhren nöthig gehabt, um aus ihnen das erhaltene Bibrombenzol in reinem Zustand und in der zur sichern Definition erforderlichen Menge darzustellen. In Uebereinstimmung mit der von Graetzel ausgeführten Ortsbestimmung ergab sich dasselbe als Parabibrombenzol, welches, aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen krystallisirt, mit dem Schmelzp. 89° erhalten wurde. Eine von Kirsch ausgeführte Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 67,79 %	67,39 %

Was die Darstellung der Bibromterephtalsäure aus dem Bibromcymol anbetrifft, so sei erwähnt, dass dieselbe recht günstige Resultate liefert, wenn man eine verdünntere Salpetersäure, als von mir und Wimmel (l. c. S. 904) angegeben ist, verwendet, und das Bibromcymol mit dem 20fachen Gewicht einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 etwa 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Wir haben so bis zu 60 % von dem Gewicht des angewendeten Bibromcymols an reiner Bibromterephtalsäure erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten der p-Bibrom-(oder (2—5) Bibrom)terephtalsäure, der nach unseren Versuchen also die Structur:



zukommt, hat Hr. Kirsch die folgenden dargestellt:

ANNULE

(2—5) Bibromterephtalsäurechlorid:

$$C_6H_2 . Br^{5} Br^{1} (COCl)^{4} (COCl),$$

wird leicht durch Erwärmen der Säure mit Phosphorpentachlorid erhalten; krystallisirt aus Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in grossen, fast farblosen, glänzenden Prismen, die ziemlich beständig sind und erst nach längerem Liegen an der Luft ein mattes Aussehen erhalten. Sie sind in Benzol und Petroleumäther fast unlöslich und schmelzen bei 80°—81° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
C = 26,32 %	26,51 %
H = 0,55 „	0,61 „
Br = 44,32 „	44,79 „ [1])
Cl = 19,66 „	19,49 „

(2—5) Bibromterephtalsäureamid:

$$C_6H_2 . (\overset{2}{Br})_2 . (\overset{1}{CONH_2})(\overset{4}{CONH_2}),$$

aus der ätherischen Lösung des Säurechlorids durch trocknes Ammoniakgas gefällt, bildet ein weisses, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther unlösliches Pulver. In Schwefelkohlenstoff ist es allerdings nur in sehr geringer Menge löslich, und scheidet sich beim Eindunsten dieser Lösung in kleinen, feinen Nädelchen ab. Es hat keinen Schmelzpunkt und verkohlt beim Erhitzen etwa bei 300° ohne zu schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,81 %	30,10 %
H = 1,66 „	2,11 „
N = 8,70 „	8,98 „
Br = 49,68 „	49,85 „

Von den Salzen der Bibromterephtalsäure ist in der Mittheilung von mir und Wimmel[2]) nur das aus

[1]) Aus dem Gesammtbefund an Halogensilber durch Abzug des gefundenen Chlorsilbers berechnet.

[2]) Ber. 13, 905: Es findet sich in den dort angegebenen Zahlen ein sinnentstellender Druckfehler, insofern sich der mit den analytischen Resultaten gut übereinstimmende Gehalt von 28,72 % Ba nicht für die Formel: $Ba . C_8H_4BrO_2$, sondern für die Formel: $Ba . C_8H_3Br_2O_4 + H_2O$ berechnet.

wässrigem Alkohol erhaltene Barytsalz, welches, bei 150° getrocknet, noch 1 Mol. H_2O enthält, angeführt. Aus der genügend concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich dasselbe Salz in kaum krystallinischen Häuten ab, die lufttrocken 2 Mol. Wasser enthalten:

Berechnet für $Ba.C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba = 27,66%	27,31%

Das bibromterephtalsaure Silber fällt aus den concentrirten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, klumpige Masse; es färbt sich bald am Licht violett, hält hartnäckig Wasser und verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich; dabei dehnt es sich sehr aus, ohne jedoch zu schmelzen. In heissem Wasser ist es löslich — die Bestimmung des Wassergehaltes konnte nicht direct ausgeführt werden, da das Wasser jedenfalls erst über 150° entweicht und bei dieser Temperatur schon eine merkliche Zersetzung unter Braunfärbung eingetreten ist.

Berechnet für $Ag_2.C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ag = 37,63%	37,75% - 37,65% — 37,76%.

Das Kupfersalz ist ein schön dunkelgrüner, das Bleisalz ein weisser Niederschlag.

Durch gelinde Oxydation entsteht, wie schon früher l. c. erwähnt, aus dem Bibromcymol eine Säure von der Formel: $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, die wir Bibromcymolsäure genannt haben. Als charakteristisch für diese Säure sei noch erwähnt:

Das Natriumsalz, das sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet: es bildet prachtvolle, seideglänzende, platte, farblose Nadeln, die ihren Krystallwassergehalt leicht verlieren und dann ihren Glanz einbüssen und undurchsichtig werden.

Auch das Ammoniumsalz krystallisirt leicht in grösseren Nadeln: es ist in Wasser auffallend schwer löslich, sodass eine einigermassen concentrirte Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak sofort eine directe Ausscheidung von feinen, nadelförmigen Krystallen gibt; dieselben schmelzen gegen 172° und verflüchtigen sich unter Dissociation.

Das Calciumsalz krystallisirt in Krystallaggregaten,

die aus sternförmig gruppirten Nädelchen bestehen; dieselben enthalten 4 Mol. Wasser, welche beim Erhitzen auf 150° entweichen.

Berechnet für $Ca.(C_{10}H_9Br_2O_2)_2+4H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 9{,}55\,\%$	9,34 %.

Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, lockere Masse. Es bildet nach dem Trocknen ein amorphes Pulver, das wasserfrei ist, und beim Erhitzen ruhig verbrennt. Es ist in kochendem Wasser löslich und kann aus dieser Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. In dieser Form enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für $Ag.C_{10}HgBr_2O_3+3H_2O$:	Gefunden:
$Ag = 22{,}63\,\%$	22,36 %.

Für das wasserfreie Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ag = 25{,}17\,\%$	25,41 %—25,00 %.

Das Kupfersalz bildet einen hellgrünen, amorphen Niederschlag, der in Wasser nur wenig löslich ist.

Das Bleisalz ist dagegen in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt aus solcher Lösung in kleinen Nadelbüscheln.

Die Bibromcymolsäure kann a priori nach ihrer Entstehung als ein gebromtes Derivat entweder der p-Propylbenzoësäure oder der p-Methylhydrozimmtsäure erscheinen, je nachdem man die am Benzolkern angelagerte Methylgruppe, oder die Methylgruppe des Propylrestes zur Carboxylgruppe oxydirt annimmt. Für die der Bibromcymolsäure wohl unzweifelhaft entsprechende Chlorcymolsäure, welche aus dem (3) Chlorcymol durch Oxydation entsteht, sind in der That beide Anschauungen in der Literatur vertreten. Die letztere Auffassung hat v. Gerichten damit begründet, dass er aus der Chlorcymolsäure durch Entchloren mit Natriumamalgam eine Säure von dem Schmelzpunkt 103° erhalten hat, die eben wegen dieses Schmelzpunktes als Tolylpropionsäure anzusprechen sei. Allein diese Schmelzpunktbestimmung beruht jedenfalls auf einem Irr-

chum, da einerseits Fileti und Crosa[1]) aus derselben Chlorcymolsäure eine entchlorte Säure mit dem Schmelzpunkt 117°—118° erhalten haben, und andererseits auch Kirsch und ich beim Entbromen unserer Bibromcymolsäure offenbar zu derselben Säure mit dem Schmelzpunkt 117°—118° (uncorr.) gekommen sind. Während nun aber Fileti und Crosa diese letztere Säure eben wegen ihres Schmelzpunktes 117°—118° ohne Weiteres für die gewöhnliche Cuminsäure ansprechen, und dem entsprechend die Chlorcymolsäure geradezu als Chlorcuminsäure bezeichnen, muss ich auch dieser Auffassung als einer unberechtigten entgegentreten. Denn, wenn man nicht annehmen will, dass schon in dem (3) Chlorcymol und in dem (2—5) Bibromcymol die Umlagerung des normalen Propylrestes in den Isopropylrest stattgefunden habe, dass sie also gar keine Derivate des gewöhnlichen Paracymols mehr seien, so müsste man, um die Cuminsäure ableiten zu können, annehmen, dass diese Umlagerung gleichzeitig mit und in Folge der Oxydation durch Salpetersäure bewirkt worden sei. Diese Annahme ist aber der Thatsache gegenüber, dass nach Körner aus dem Dipropylbenzol und nach Paterno und Spica aus dem Propylisopropylbenzol durch die gleiche Oxydation mit Salpetersäure die Normalpropylbenzoësäure entsteht, mehr als unwahrscheinlich! Uebrigens ist 117°—118° gar nicht genau der Schmelzpunkt der Cuminsäure, und endlich stimmen nach den Untersuchungen von Kirsch auch die übrigen Eigenschaften der von uns aus der Bibromcymolsäure erhaltenen Säure von der Formel: $C_{10}H_{12}O_2$[2]) gar nicht mit denen der Cuminsäure überein. Das gilt namentlich auch von den Salzen: so krystallisirt z. B. das Bariumsalz unserer Säure in wasserfreien Blättchen, das Caliumsalz in concentrisch gruppirten Nadeln mit $2H_2O$ — während cuminsaures Barium mit $2H_2O$, cuminsaures Calcium mit $5H_2O$ krystallisirt etc. Ausschlaggebend für

[1]) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendic. 1886, 2, 98.

[2])

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,17 %	72,89 %
H = 7,31 „	7.8 „

die Entscheidung dieser Frage nach der Constitution der Cymolsäure wird die gradatim fortgeführte Oxydation sein. Haben wir es mit p-Methylhydrozimmtsäure und ihren Derivaten zu thun, so sind mit Bestimmtheit p-Toluylsäure, resp. deren entsprechende Derivate, als intermediäre Oxydationsprodukte zu erwarten, während Cuminsäure und ihre Derivate derartige Produkte nicht liefern können. Dass unter den Oxydationsprodukten des (3) Chlorcymols von Fileti und Crosa Chlortoluylsäure neben Chlorterephtalsäure aufgefunden ist, scheint mir schon wesentlich zu Gunsten der p-Tolylpropionsäure-Formel zu sprechen; doch wird natürlich erst die fortgeführte Oxydation der fertig gebildeten Säuren wirklich entscheidend sein können.

Durch directes Bromiren des Cymols entsteht, wie schon Eingangs erwähnt, nur das eine, am Benzolkern bromirte, Bibromcymol, für welches in der vorstehenden Abhandlung die Bromstellungen als 2—5 nachgewiesen wurden; aber auch aus dem, nur auf Umwegen zu erhaltenden, zweiten, dem (3) Bromcymol wird durch weitere Einführung von Brom nur dasselbe Bibromcymol erhalten, indem das zweite eingeführte Bromatom auch hier nur in die Parastellung dem ersten gegenüber tritt. Die Darstellung der drei andern Bibromderivate des p-Cymols wird sich nach dieser Erkenntniss also nur noch auf Umwegen erzielen lassen, und da dürften wohl zunächst die verschiedenen gebromten Sulfonsäuren des Cymols als geeignete Mittel sich empfehlen. In Gemeinschaft mit den Hrn. Martini, Seelemann und Weber habe ich schon vor einiger Zeit darauf bezügliche Arbeiten in Angriff genommen, die allerdings bis zu ihrer Beendigung noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden.

Freiburg, Januar 1888.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol;

von

Dr. **Richard Jacoby.**[1])

Das Carbonylamidophenol wurde zuerst von E. Groenvik[2]) dargestellt; es resultirte beim Erhitzen des „Meta-oxyphenylurethan" auf 200°. Groenvik betrachtete es als Oxycarbanil und erläuterte die Reaction durch die Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OH\\O.C_2H_5\end{cases} = C_2H_5.OH + CO:N.C_6H_4.OH.$$

Er beschrieb bereits einige der wichtigeren Eigenschaften dieser Substanz: die Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten,

---

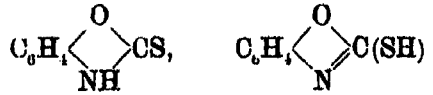
[1]) Schon vor länger als zwei Jahren führte ich in Gemeinschaft mit W. Hentschel das o-Amidophenol durch $COCl_2$ in die von Groenvik zuerst dargestellte und von ihm als Oxycarbanil beschriebene Verbindung über. Damals beobachteten wir auch bereits, dass aus der verdünnten, mit etwas Salzsäure versetzten, wässrigen Lösung des angeblichen Oxycarbanils durch Zusatz von Chlorkalksolution eine Krystallisation gefällt wird, die durch ihr ganzes Verhalten sich als ein Chlorstickstoffderivat erwies; es gelang uns aber nicht, diese Verbindung rein darzustellen. Die Entstehung der Groenvik'schen Substanz aus dem o-Amidophenol vermittelst Phosgen musste zu der Annahme führen, dass dieselbe die Constitution $C_6H_4\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}>CO$ besitze, also Carbonylamidophenol sei. Bei einem näheren Studium desselben gelangte ich damals zu Resultaten, welche kurz in dieser Abhandlung aufgeführt sind und die unzweifelhaft diese Annahme bestätigen.

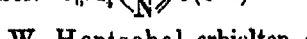
Herrn Jacoby beauftragte ich, das durch Chlorkalk erhaltene Produkt weiter zu untersuchen, um dessen Zusammensetzung vollständig klarzustellen. Diese Arbeit Jacoby's wurde schon ein Jahr früher als Dissertation der philosophischen Facultät der Universität Würzburg eingereicht, bevor Bender seine Abhandlung: Ueber substituirte Chlorstickstoffe (Ber. 19, 2272) veröffentlichte. Ich constatire dieses, weil in der vorliegenden Arbeit kein Bezug auf die Publication dieses Forschers genommen ist. R. Schmitt.

[2]) Bull. soc. chim. N. S. 25, 177; J.B. 1876, S. 747.

die Neutralität gegen Salzsäure und Ammoniak, die Rückbildung von Amidophenol durch wässriges Ammoniak bei 160° — und erwähnte unter anderem ein Silbersalz, dem er seiner Auffassung gemäss die Formel $CO:N.C_6H_4.OAg$ beilegte.

Mit der Frage nach der Constitution der interessanten Verbindung, welche nun auch durch Erhitzen von o-Oxyphenylharnstoff gewonnen ward, beschäftigte sich später F. A. Kalckhoff.[1]) Für ihn ist durch die Analogie des Entstehens, der Zusammensetzung und des Gesammtverhaltens die Aehnlichkeit des „Oxycarbamidophenol" mit dem eingehender von ihm studirten „Thiocarbamidophenol" ausser Zweifel gestellt. In letzterem aber habe sich das Hydroxyl des Amidophenol an der Reaction betheiligt und die Bildung eines Anhydroderivates veranlasst. Von den für diese Verbindung möglichen Constitutionsformeln:



sei die zweite an und für sich wahrscheinlich wegen der Analogie mit den schon bekannten Anhydrokörpern, sie werde zur Gewissheit erhoben durch die Alkalilöslichkeit, die Fähigkeit, ein beständiges Silbersalz zu bilden. Dem entsprechend führt denn dieser Forscher für das „Oxycarbamidophenol" das Symbol:  ein.

R. Schmitt und W. Hentschel erhielten das Carbonylamidophenol als Produkt der Umsetzung von o-Amidophenol mit Chlorkohlenoxyd. Eine Mittheilung über diese Beobachtung ist bisher nicht gemacht worden.

Man verfährt zur Bereitung am besten in der Weise, dass man gasförmiges Phosgen auf das völlig trockene und feinst gepulverte, in trocknem Benzol durch dauerndes Schütteln in der Schwebe gehaltene o-Amidophenol so lange einwirken lässt, als eine Temperaturerhöhung bemerkbar ist. Nach dem Abtreiben des Benzols auf dem Wasserbade wird die dunkle

[1]) Ber. 16, 1825.

Masse in der ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, die Lösung von harziger Substanz, welche sich stets in grösserer oder geringerer Quantität vorfindet, abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Zinnchlorür noch einige Minuten im Sieden erhalten; es fällt dann die Verunreinigung in Gestalt eines grau-weissen Niederschlags nieder und aus dem fast farblosen Filtrat krystallisirt das Carbonylamidophenol in Tafeln, welche einen schwachen Stich ins Rosa zeigen. Der Process wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$COCl_2 + 3C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} = C_7H_5NO_2 + 2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}.HCl$$

In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich; er krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in länglichen, rechtwinkligvierseitigen Tafeln oder grossen, spiessigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°—138°, der Siedepunkt über 360°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf Temperaturen über 150° zerfällt Carbonylamidophenol unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser in Kohlensäure und Amidophenol.

R. Schmitt hat ferner folgendes constatirt:

1. Eine Aethylirung von Carbonylamidophenol findet nur in alkalischer Lösung durch Jodäthyl statt.

2. Durch kochende Natronlauge wird aus Carbonylamidophenol: Amidophenol; aus Aethylcarbonylamidophenol: Aethylamidophenol, $C_6H_4\begin{cases}NH.C_2H_5\\OH\end{cases}$, abgespalten.

3. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Carbonylamidophenol: Carbonylchloramidophenol, $C_7H_4ClNO_2$, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure.

4. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenetol erfolgt die Bildung eines Harnstoffes.

Diese Reactionen sind von einschneidender Bedeutung für die Ermittelung der Constitution der Verbindung:

a) Aus der Art der Entstehung und Zersetzung des Aethylcarbonylamidophenols erhellt mit Sicherheit, dass darin Aethyl an Stickstoff gebunden ist. Demnach muss der Mutterkörper vertretbaren Ammoniakwasserstoff enthalten.

b) Es ergiebt sich direct aus dem Verlauf der Umsetzung mit Fünffach-Chlorphosphor, indirect aus der zuletzt angeführten Reaction, dass in der Substanz Hydroxyl nicht existirt.

Also kann weder Oxycarbanil, $CO:N.C_6H_4.OH$, noch das Carbinol $C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C(OH)$ vorliegen.

Man wird jedoch allen zur Zeit bekannten Thatsachen gerecht, wenn man nach R. Schmitt die Verbindung als Orthoamidophenol auffasst, worin das zweiwerthig wirkende Carbonyl den Wasserstoff des Hydroxyls und ein Atom Amidwasserstoff substituirt; ihr also die Constitutions-Formel $C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$ zuschreibt, die in der Bezeichnung „Carbonylamidophenol“ ihren Ausdruck findet.

Gelegentlich der zur Aufklärung der Natur des Carbonylamidophenols unternommenen Versuche ist von R. Schmitt und W. Hentschel nun das eigenthümliche Verhalten von Chlor gegen diesen Körper entdeckt worden. Hr. Prof. Schmitt war so gütig, das weitere Studium der Erscheinungen mir zu übertragen.

Carbonylamidophenol und Chlor.

Es wurde das Verhalten geprüft von Chlorkalksolution und Salzsäure, Chlorgas, Kaliumchlorat und Salzsäure gegen Lösungen des Carbonylamidophenols von verschiedenen Temperaturen in Wasser und Eisessig.

A. Chlorkalksolution und die salzsaure Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Wasser.

Fliesst zu der salzsauren Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Wasser langsam Chlorkalksolution, so fällt nach kurzer Zeit ein rein weisser, krystallinischer, sich zu grossen Flocken bald zusammenballender Niederschlag. Nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser im Vacuum getrocknet, bildet die Substanz ein weisses, in feuchter Luft

nach Chlor riechendes Pulver, das beim Kochen mit Wasser stark Chlor, beim Erhitzen mit Alkohol Chlor und Aldehyd entwickelt, überhaupt mit allen, selbst den indifferentesten Flüssigkeiten sich mehr oder weniger schnell, meist bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens unter Abspaltung von Chlor explodirt. An eine Reinigung durch Krystallisation ist nicht zu denken. Die zahlreichen Analysen ergaben weder unter einander übereinstimmende, noch je auf ein einheitliches Chlorderivat hinweisende Werthe, liessen indess alle auf ein Gemenge von Mono- und Dichlorcarbonylamidophenol schliessen.

Für diese Erscheinungen findet man eine Erklärung, wenn man die Reactionsprodukte nach R. Schmitt als Abkömmlinge des Chlorstickstoff betrachtet, also annimmt, es werde unter den obwaltenden Bedingungen bei der Chlorirung zunächst der Imidwasserstoff des Mutterkörpers, dann erst Wasserstoff des Phenylens ersetzt und derart ein Gemisch von Carbonylphenolchlorimid, $CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, und Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$ gebildet, das die Componenten in wechselnden Mengenverhältnissen enthalte.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht kann die leichte Abspaltbarkeit eines Chloratoms angesehen werden und weiter die von R. Schmitt festgestellte Thatsache, dass Carbonyläthylamidophenol, $CO\left\{\begin{matrix}N\cdot C_2H_5\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, durch Chlorkalk keine analoge Umsetzung erfährt. In der Lösung dieses Körpers in kalter verdünnter Essigsäure bewirkt Chlorkalklösung zwar gleichfalls eine weisse Ausscheidung (Nadeln von nicht zweifellos einheitlichem Aussehen), dieselbe wird jedoch von siedendem Wasser, Alkohol etc. in keiner Weise angegriffen, sie zeigt vollständig die den im Kern gechlorten aromatischen Verbindungen eigene Stabilität.

Zersetzung der Chlorimide durch Alkohol. — Die Chlorimide, welche bei der Chlorkalkreaction ausfallen, werden von warmem Alkohol aufgenommen; vor Beginn des

Siedens färbt die Lösung sich gelb und entwickelt Chlor; während des Siedens verschwinden Färbung und Chlorgeruch, es entweicht andauernd Aldehyd. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich grosse, farblose, einheitlich erscheinende Prismen ab, durch Einengung der Mutterlauge werden weitere Krystallisationen von gleichem Habitus gewonnen, nur zuletzt erhält man Spuren einer anderen Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt.

Die Verbindung, in welche das Gemenge der Chlorimide also fast quantitativ übergegangen ist, erweist sich als sehr beständig: sie wird durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel verändert und erleidet erst beim Destilliren partielle Zersetzung. Sie ist chlorhaltig, hält aber das Chlor fest gebunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°—193°

0,30685 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,56075 Grm. CO_2 = 49,83% C und 0,07 Grm. H_2O = 2,53% H.

0,3587 Grm. Substanz lieferten 27,1 Ccm. N bei 21° und 754 Mm. Quecksilberhöhe = 8,53% N.

0,4702 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,3985 Grm. AgCl = 20,97% Cl.

$C_7H_4ClNO_2$ verlangt:	Gefunden:
C = 49,56%	49,83%
H = 2,36 „	2,53 „
N = 8,26 „	8,53 „
Cl = 20,94 „	20,97 „

Ich spreche nach allem diesen den Körper als Carbonylchloramidophenol: $CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_3Cl$ an. Demnach verläuft der Process wie folgt:

1. $$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_4 = CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_3Cl.$$

2. $$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.CH_2.OH$$
$$= CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.COH + HCl.$$

Auf die eigenartige Umlagerung des Carbonylphenolchlorimids werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Zersetzung durch Wasser. — Erwärmt man die Chlorimide mit Wasser, so wird zunächst nur ein Theil der Substanz aufgenommen, der Rest bildet einen weissen Schaum auf der Flüssigkeit. Allmählich färbt sich diese braungelb und entwickelt Chlor; die Lebhaftigkeit der Chlorentwicklung wächst mit Eintritt des Siedens, dabei schmilzt der Schaum zu einem röthlichen, langsam sich lösenden Oel. Es resultirt eine gelb- bis röthlich-braune Krystallisation, in der mittelst des Mikroskopes zu unterscheiden sind: die langgestreckten charakteristisch gebuchteten Platten, in welchen Carbonylchloramidophenol aus Wasser abgeschieden wird, und zwar sind diese reichlich mit Büscheln einer dunklen Masse besetzt, sowie meist mit zu Gruppen vereinigte Nadeln. Die Platten überwiegen. Aus der Mutterlauge extrahirt Aether Carbonylchloramidophenol und ein wenig Oel.

Operirt man, um secundäre, durch das frei werdende Chlor bedingte Umsetzungen auszuschliessen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt keine Färbung ein, man gewinnt aber auch dann ein Gemenge der Nadeln und Platten.

Eine vollständige Trennung beider Reaktionsprodukte von einander ist mir nicht gelungen; das Studium des in geringerer Quantität entstandenen neuen Körpers musste also unterbleiben. Reines Carbonylchloramidophenol wird aus einer heiss gesättigten Lösung der Krystallisation in Eisessig in schönen, sechsseitigen Tafeln (Schmelzp. 193°) erhalten.

Zersetzung durch Anilin. — Der Versuch sollte Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit der Chlorimide geben; ich erwartete ein Zusammentreten der Reagentien unter Abspaltung von Salzsäure.

Man darf die Substanz nur in kleinen Portionen und langsam in trocknes, gut gekühltes Anilin eintragen. Unter heftigem Zischen und beträchtlicher Dampfentwicklung erfolgt die Lösung, die Flüssigkeit erwärmt sich stark, ihre Farbe geht schnell in Rosa, Braun, Schwarzbraun über. Allmählich wird das Ganze zähflüssig und gesteht endlich zu einem Krystallbrei.

Bei der Untersuchung dieses Reactionsprodukts konnte ich aber nur Carbonylchloramidophenol isoliren, und zwar zeigt es sich, dass die Chlorimide bei der Umsetzung fast quantitativ darin umgewandelt sind.

Demnach verläuft der Process nur so, dass Carbonylphenolchlorimid — wie beim Erwärmen mit Alkohol — in Carbonylchloramidophenol sich umlagert, und das Carbonylchlorphenolchlorimid durch das Anilin im Austausch von Chlor gegen Wasserstoff in Carbonylchloramidophenol übergeführt wird, während wahrscheinlich gechlortes Anilin sich bildet.

Carbonylchloramidophenol. — Wie bereits oben angegeben ist, besitzt Carbonylchloramidophenol — dieser durch so mannigfache und interessante Reaktionen aus den Chlorimiden darstellbare Körper — rein weisse Farbe. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich, schwer löslich ferner in Benzol, Schwefelkohlenstoff; hingegen wird es von Aether, Alkohol, Eisessig leicht aufgenommen. Aus Wasser scheidet es sich in eigenthümlich gebuchteten Platten, aus Alkohol in Prismen, aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln, ebenso in Tafeln aus Benzol ab; die Krystallindividuen sind fast stets vorzüglich ausgebildet. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit in Ammoniak, wichtig auch, dass aus dieser Lauge auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in weissen, lichtbeständigen Nadeln fällt. Die Verbindung schmilzt bei 192°—193°, erfährt beim Destilliren partielle Zersetung, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen unverändert in sehr schönen Nadeln.

Die Identität mit dem von R. Schmitt durch Erwärmen von Carbonylamidophenol und Phosphorpentachlorid gewonnenen Carbonychloramidophenol steht ausser Zweifel; dass der Schmelzpunkt der nach letzterer Methode erzeugten Substanz um vier bis fünf Grade niedriger gefunden wird, rührt von geringen, nicht zu entfernenden Beimengungen her, die eine schwache Färbung der Präparate bewirken und oft Ursachen lebhafter Farbenspiele werden, wenn man zu Lösungen in Wasser, Essigsäure einige Tropfen Chlorwasser giebt.

B. Chlor und die Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Eisessig.

Es fragte sich, welchen Verlauf die Chlorirung des Carbonylamidophenols in einem Agens von grösserer Lösungsfähigkeit für Chlorimide als Wasser nehmen würde. In Folge dessen habe ich die Einwirkung von Chlor auf die Lösung in kaltem Eisessig untersucht und dabei, um einem vorzeitigen Ausfallen der Produkte — aus der verdünnten Flüssigkeit — vorzubeugen, an Stelle von Chlorkalksolution Chlorgas in Anwendung gebracht.

Beim Einleiten von Chlor ist stets eine schwache Erwärmung zu beobachten, indess steigt die Temperatur der Lösung nur um 6°. Erst nach geraumer Zeit tritt wieder Abkühlung auf Zimmertemperatur ein, ich unterbrach dann den Chlorstrom. Arbeitet man mit concentrirten oder fast gesättigten Lösungen von Carbonylamidophenol, so erfolgt zuletzt eine reichliche Abscheidung meist rein weisser Nadeln; verdünnte bleiben klar. Die gechlorte Substanz wird durch Eingiessen der Massen in kaltes Wasser gewonnen — die Flüssigkeit, anfangs milchig trübe, gelblich gefärbt, klärt sich nach kurzem Stehen, wobei die Färbung in Rosa übergeht, unter Absonderung von Flocken, welche keineswegs einheitlicher Natur sind.

Durch ihr ganzes Verhalten charakterisiren sich die neuen Derivate des Carbonylamidophenols, der Erwartung gemäss, als Chlorimide.

Da an eine Trennung ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen nicht zu denken war, galt es solche Umsetzungsprodukte aus ihnen darzustellen, dass aus deren Constitution ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Mutterkörper gezogen werden konnte. Ich habe zu dem Zweck die Substanz durch siedenden Alkohol zerlegt, darauf bauend, dass der Process wie beim Carbonylchlorphenolchlorimid verlaufe:

$$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.CH_2.OH$$

$$= CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.COH + HCl$$

$$CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.CH_2.OH$$
$$= CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.COH + HCl$$

Aus dem heissen Alkohol krystallisiren zunächst rein weisse, einheitliche, meist zu Büscheln verwachsene Nadeln; diese Verbindung ist durch Behandeln mit Alkohol oder Eisessig leicht chemisch rein zu erhalten, sie schmilzt bei 261°—262° unter Bräunung. — Durch Concentration der Mutterlauge resultiren sodann gefärbte Krystallisationen von ähnlichem Habitus, wie die erste, welche indess einen bedeutend niedrigeren, ganz und gar nicht scharf begrenzten Schmelzpunkt zeigen. Eine Scheidung dieser Gemenge ist bei der ungleichen Löslichkeit der Componenten in kaltem Alkohol ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Der schwer lösliche Theil erweist sich als identisch mit den bei 261° bis 262° schmelzenden Nadeln; der leichter lösliche setzt sich aus Eisessig in derben, festen Krystallen, aus Alkohol in Nadeln ab; nach der Reinigung mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt bei 184° bis 186°.

Der bei 261°—262° schmelzende Körper, das Hauptprodukt, ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig etc., leichter wird er von den siedenden Flüssigkeiten aufgenommen. Aus Wasser wird er in spiralförmigen, zu Bündeln vereinigten Nadeln gewonnen, in einfachen Nadeln aus Alkohol, Essigsäure. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt er, ohne Veränderung zu erleiden, in Plättchen. Er löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus der Lauge einen weissen, lichtbeständigen, amorphen Niederschlag.

0,2577 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,4626 Grm. AgCl = 44,39% Cl.

Berechnet für $C_7H_2Cl_3NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,85%	44,39%

Die Verbindung ist Carbonyltrichloramidophenol:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6HCl_3.$$

Die in geringer Quantität auftretende, bei 184°—186° schmelzende Substanz sublimirt ebenfalls unzersetzt.

0,222 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,3366 Grm. AgCl = 37,5% Cl.

Der gefundene Werth liegt zwischen den für

$$CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2 \quad \text{und} \quad CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6HCl_3$$

berechneten und zwar näher dem ersteren (34,8% Cl). Das Präparat ist demnach wahrscheinlich ein durch Carbonyltrichloramidophenol verunreinigtes Carbonyldichloramidophenol. Bei dem Mangel an Material musste von weiterer Bearbeitung abgesehen werden.

Also erzeugt Chlorgas in der Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Eisessig die Chlorimide eines Carbonyltrichloramidophenol und anscheinend eines Carbonyldichloramidophenol.

C. Chlorirung siedender Lösungen von Carbonylamidophenol.

Es galt zu constatiren, wie weit überhaupt die Chlorirung von Carbonylamidophenol durchgeführt werden kann. Aus diesem Anlass habe ich sein Verhalten gegen Chlorkalk in siedender salzsaurer Lösung in Wasser und gegen Chlorgas in siedendem Eisessig gelöst studirt.

Nach längerem Einfliessen von Chlorkalksolution in die siedende wässrige Lösung tritt reichliche Ausscheidung einer weissen Substanz ein. Dieselbe ist in der Hauptsache Carbonyltrichloramidophenol; aus der geringen Quantität einer in Alkohol und Eisessig leichter löslichen, unter 200° schmelzenden Beimengung habe ich nichts zu isoliren vermocht.

Auch bei der Reaction von Chlor auf die siedende Lösung in Eisessig — der Strom wurde stets mehrere Stunden hindurch in nicht zu concentrirte Flüssigkeit geleitet — entsteht vornehmlich Carbonyltrichloramidophenol. Die Verbindung krystallisirt bereits während des Erkaltens in beträchtlicher Menge aus. Die Untersuchung des zwischen 145° und 160° schmelzenden, leichter löslichen Nebenproduktes ist resultatlos verlaufen.

D. Einwirkung von chlorsaurem Kali auf salzsaure Lösungen von Carbonylamidophenol.

Bisher konnte ich durch Chlorirung von Carbonylamidophenol nur Gemische von Chlorimiden darstellen. Ich versuchte nun, ob durch die Einwirkung quantitativer Mengen von Kaliumchlorat auf die salzsaure Lösung von Carbamidophenol das Carbonylphenolchlorimid, resp. die gechlorten Carbonylphenolchlorimide rein zu gewinnen sind.

Da das Carbonylamidophenol in kaltem Wasser schwer löslich ist, so ist die Benutzung dieser Lösungen nicht zu empfehlen. Meist habe ich Kaliumchloratlösung langsam in die mit rauchender Salzsäure versetzten essigsauren Lösungen der Substanz eingetragen.

Ein Molekül Carbonylamidophenol und ein Molekül Chlor. — Während des Mischens wird eine geringe Temperaturerhöhung beobachtet; es erfolgt keine Ausscheidung. Doch nimmt man beim Eindampfen des Ganzen keine der Erscheinungen war, welche die Veränderung eines Chlorimides durch heisses Wasser etc. begleiten. Die erste Krystallisation besteht aus den Platten des Carbonylchloramidophenols (Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigten Präparates 187°—188°), die zweite aus einem Gemenge dieser Platten mit Nadeln, welche durch Behandlung mit verdünntem Alkohol getrennt werden können. Die Nadeln sind Carbonylamidophenol (Schmelzp. 130°—136°, keine Chlorreaction).

Ein Molekül des Körpers und zwei Moleküle Chlor. — Hat man das in rauchender Salzsäure suspendirte Carbonylamidophenol nur durch ein gerade ausreichendes Quantum Eisessig in Lösung gebracht, so fällt im Verlauf des Processes das Produkt aus. Der Niederschlag ist rein weiss, er wird von siedendem Wasser ohne Chlorentwicklung aufgenommen: aus der Flüssigkeit krystallisirt ein Gemenge von Tafeln und Nadeln. Eine Scheidung derselben kann durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure bewerkstelligt werden: es resultirt Carbonylchloramidophenol vom Schmelzp. 187°—188° und, in gewundenen Nadeln vom

Schmelzp. 257°—259°, Carbonyltrichloramidophenol. Ersteres überwiegt.

Ein Molekül des Körpers und sechs Moleküle Chlor. — Die Umsetzung erfolgt unter geringer Wärmeentbindung; eine gechlorte Substanz wird in weissen Nadeln vom Schmelzp. 240°—250° abgesondert; sie zeigt keine der Chlorimidreactionen. Die Untersuchung ergiebt, dass sie aus Carbonyltrichloramidophenol und einem leicht in Alkohol und Eisessig löslichen, bei 175°—180° schmelzenden Rest besteht.

Giesst man die „siedenden" Lösungen von Carbamidophenol in Salzsäure und der von Kaliumchlorat im Wasser zusammen, so wird Carbonyltrichloramidophenol quantitativ gebildet.

Demnach sind durch Chloriren in stark salzsaurer Lösung Chlorimide nicht zu gewinnen. Dieses ist um so bemerkenswerther, da auch bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Salmiak in starker Salzsäure kein Chlorstickstoff sich bildet. Das Halogen tritt direkt in das Phenylen und erzeugt einfach- und dreifach gechlortes Carbonylamidophenol. Es giebt, nebenbei gesagt, für diese beiden Derivate keine angenehmere Art der Bereitung.

Carbonylchloramidophenol und Chlor.

Sehr nahe lag es nun, auch das Carbonylchloramidophenol der Einwirkung chlorirender Agentien auszusetzen; da das Derivat Imidwasserstoff enthält, musste die Umwandlung ähnlich der des Carbonylamidophenols verlaufen.

In der That, die Erscheinungen, welche das Einfliessen von Chlorkalksolution in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Carbonylchloramidophenols in kaltem Wasser (4—5 Grm. erfordern ca. 12 Lit.) begleiten, sind dieselben, wie sie das Carbonylamidophenol unter gleichen Bedingungen zeigt. Die resultirende Substanz ist nach dem Trocknen im Vacuum ein weisses Pulver, welches alle Chlorimidreaktionen lieferte.

Aus 6 Grm. Material wurden gewonnen 6,5 Grm., aus 15,25 Grm.: 15,75 Grm. des Pulvers.

Der Schmelzpunkt liegt bei 119°—120°

0,2778 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 13° und 759,5 Mm. Quecksilberhöhe = 7,06% N.

0,2629 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,3607 Grm. AgCl = 33,92% Cl.

0,2557 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,3503 Grm. AgCl = 33,9% Cl.

Denselben krystallinischen Niederschlag erhält man, sobald Chlorwasser auf die kalten wässrigen Lösungen von Carbonylchloramidophenol wirkt und zwar genau ein Molekül Chlor auf ein Molekül der Verbindung.

Der Schmelzpunkt liegt auch bei 119°

0,221 Grm. so dargestellter Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3398 Grm. CO_2 = 41,93% C und 0,0423 Grm. H_2O = 2,13% H.

0,1941 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,2652 Grm. AgCl = 33,79% Cl.

Berechnet für $C_7H_3Cl_2NO_2$:	Gefunden:
C = 41,18%	41,93%
H = 1,47 „	2,13 „
N = 6,86 „	7,06 „
Cl = 34,8 „	33,92%; 33,9%; 33,79%;

In schönen einheitlichen Tafeln endlich wird das Produkt erhalten, wenn man Chlorkalksolution in kalte Eisessiglösung einträgt. Ich gebe dieser Darstellungsmethode, da sie ein einigermassen schnelles und bequemes Verarbeiten grösserer Mengen des Mutterkörpers gestattet, den Vorzug.

Demnach entsteht, wie aus der zweiten Art der Gewinnung bereits hervorging, beim Chloriren kalter Lösungen von Carbonylchloramidophenol ein Dichlorcarbonylamidophenol, welches zweifelsohne als Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO\begin{Bmatrix}NCl\\O\end{Bmatrix}C_6H_3Cl$ angesprochen werden muss. Dass die analytischen Daten um geringes von den theoretischen Werthen abweichen, findet seine Erklärung in einer partiellen Veränderung, die die Verbindung während des Trocknens erfährt: denn es tritt schon bei der Berührung des Pulvers mit feuchter Luft Chlorabspaltung ein und beim Trocknen im Exsiccator ist stets schwacher Chlorgeruch bemerkbar

Die Ausbeute an Carbonylchlorphenolchlorimid ist, wie aus den oben angeführten Bestimmungen sich ergiebt, fast die theoretische. (86%—90% der berechneten Quantitäten.)

Verhalten des Chlorimids gegen Reagentien. — Bereits in der Kälte wirkt Alkohol — allerdings langsam — auf Carbonylchlorphenolchlorimid; in siedender Flüssigkeit vollzieht sich die früher formulirte Umsetzung unter Chlor- und Aldehydentbindung fast momentan. Es resultirt quantitativ Carbonylchloramidophenol.

Ich habe erwähnt, dass auch Wasser bei mittlerer Temperatur eine allmähliche Umwandlung des Chlorimids veranlasst. Erhitzt man den Körper mit Wasser, so geht er unter lebhafter Chlorentwicklung in Lösung. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine bräunliche Krystallisation, ein Gemenge von Platten des Carbonylchloramidophenols und Nadeln eines neuen Körpers, ab; die restirende Mutterlauge enthält nichts als dunkle Harze. Eine Trennung der Platten von den in geringer Quantität auftretenden Nadeln ist durch fractionirtes Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure zu bewerkstelligen. Dass diese Nadeln (Schmelzpunkt 155°—160°) ihre Entstehung nur secundären, durch das frei werdende Chlor bedingten Processen verdanken, erhellt aus dem Verlauf der Reaction bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron: es wird unter diesen Umständen quantitativ Carbonylchloramidophenpl regenerirt.

In Aether löst sich Carbonylchlorphenolchlorimid mit ausnehmender Leichtigkeit. Die Lösung wird aber sehr bald durch Chlor gefärbt; nach dem Abdunsten des Aether in der Kälte hinterbleiben die Tafeln des Carbonylchloramidophenols, verunreinigt durch ein gelbes Oel von strengem, terpentinartigem Geruch, von welchem sie durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle befreit werden können.

Eisessig nimmt nach längerer Berührung mit dem Chlorimid eine grünliche, Schwefelkohlenstoff eine gelbe Färbung an.

In kaltem Chloroform und Benzol ist Carbonylchlorphenolchlorimid unschwer löslich; die Lösungen verändern sich bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam. Sogar siedendes Benzol zersetzt die Verbindung nur nach und nach; erhitzt man nicht zu lange, so zeigt die aus der tiefgelben Flüssigkeit beim Abkühlen ausfallende Krystallisation noch Chlorimidreactionen. Hervorheben will ich, dass Natrium auf die siedende Lösung in Benzol nicht zu wirken scheint.

Die Zersetzung des Carbonylchlorphenolchlorimids durch Anilin erfolgt unter den Erscheinungen, welche ich gelegentlich der Reaction des Gemenges von Carbonylchlorphe-

nolchlorimid und Carbonylphenolchlorimid mit diesem Agens geschildert habe. Das Produkt ist Carbonylchloramidophenol.

Uebergiesst man das Chlorimid mit Dimethylanilin, so finden heftige Zersetzungen unter starker Wärmeentwicklung statt. Die Umlagerung geht bereits fast momentan vor sich, wenn man eine mit Dimethylanilin versetzte Lösung des Chlorimids in Benzol schwach erhitzt: die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Färbung an, und es fallen die Tafeln des Carbonylchloramidophenol, mit dem Schmelzpunkt 191°—193°, aus. Dimethylanilin verhält sich also dem Anilin analog.

Nicht anders als diese beiden wirkt Phenylhydrazin. Beim Eintragen des Chlorimids auch in dieses Reagens wurde zischendes Geräusch, Wärme- und Dampfentbindung beobachtet. Durch Destillation des resultirenden Krystallbreies mit Wasserdämpfen kann man Carbonylchloramidophenol isoliren. Der Austausch von Chlor gegen Wasserstoff des Phenylhydrazins ist auch durch Erwärmung einer Benzollösung des Körpers mit Phenylhydrazin herbeizuführen.

Durch das Chlorimid wird aus kalter wässriger wie alkoholischer Jodkaliumlösung Jod in Freiheit gesetzt unter Rückbildung von Carbonylchloramidophenol.

Zinkäthyl, mit absolutem Aether verdünnt, löst das Chlorimid unter Erwärmung. Lässt man die Lösung in einem Kolben bei Zimmertemperatur langsam eindunsten und extrahirt den weissen Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure, so erhält man Carbonylchloramidophenol.

Explosion des Carbonylchlorphenolchlorimids. — Erhitzt man trocknes Carbonylchlorphenolchlorimid, so erfolgt unmittelbar nach dem Schmelzen der Verbindung eine Explosion, die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem weissen Sublimat, am Boden verbleibt eine grau- oder braun-weisse, anfangs teigig-zähe, allmählich erhärtende Masse. Dabei macht sich ein intensiver Chlorgeruch bemerkbar.

Man manipulirt, wenn grössere Quantitäten Substanz mit möglichst geringem Verlust an Sublimat in dieser Weise umgesetzt werden sollen, am besten derart, dass man einen geräumigen, trocknen Kolben mit einer Charge auf dem Sandbad unter Vermeidung einer Ueberhitzung erwärmt, nach Eintritt des Schmelzens die Wärmequelle entfernt und nun continuirlich in möglichst kleinen Portionen den Rest einträgt: Die Verpuffung geht dann regelmässig sofort nach dem Einwerfen ohne Heftigkeit vor sich, die Temperatur des Gefässes steigt sogar nach und nach, da bei der Reaction eine nicht unbeträchtliche Menge Wärme entbunden wird.

Da die Explosionsprodukte in Wasser sämmtlich schwer löslich sind, so ist eine Trennung derselben auf diese Weise mit vielen Umständen verknüpft. Besser wird sie durch Benzol, noch leichter durch Alkohol bewirkt. Behandelt man den Kolbeninhalt etwa zweimal mit nicht zu viel siedendem Alkohol und scheidet jedesmal nach dem Erkalten der Flüssigkeit die Lösung von dem Rest, so gewinnt man das ganze bei dem Process gebildete Quantum einer gegen Lösungsmittel äusserst indifferenten Substanz. Der in Wasser, Benzol sehr schwer lösliche Körper wird selbst von viel kochendem Alkohol schwierig aufgenommen. Er krystallisirt daraus in schwach gelblich gefärbten, einheitlichen Prismen, auf Zusatz von Wasser fällt er als rein weisses Pulver. In siedendem Eisessig ist er ein weniges leichter löslich, auch aus dieser Flüssigkeit wird er in Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 270°. Die Verbindung ist sublimirbar, sie erweist sich als stark chlorhaltig.

0,3332 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,5027 Grm. CO_2 = 41,15% C und 0,0563 Grm. H_2O = 1,89% H.
0,2979 Grm. Substanz lieferten 18,3 Ccm. N bei 9° und 738 Mm. Quecksilberhöhe = 7,2% N.

Der Mutterkörper besitzt:	Gefunden:
C = 41,18%	41,15%
H = 1,47 „	1,89 „
N = 6,86 „	7,2 „

Der Befund der Analyse spricht dafür, dass eine Atomwanderung im Molekül des Chlorimides derart stattgefunden habe, dass aus Carbonylchlorphenolchlorimid das isomere Carbonyldichloramidophenol entstanden sei.

War diese Auffassung des Processes berechtigt, so musste der neue Körper diejenigen drei Reactionen zeigen, welche für Carbonylamidophenol und die gechlorten Carbonylamidophenole charakteristisch sind, nämlich:

1. im geschlossenen Rohr mit Salzsäure auf Temperaturen nahe 200° erhitzt unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Kohlensäure und das zweifach gechlorte Amidophenol zerfallen,

2. durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die kalte eisessigsaure Lösung in ein Chlorimid überführbar sein,

3. von Ammoniak aufgenommen werden und in dieser Lauge mit Silbernitrat ein Silbersalz liefern.

In der That erfüllt die Substanz alle diese Anforderungen:

Leitet man die bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 170°—180° im Rohr aufgespeicherten Gase durch Barytwasser, so bildet sich ein starker Niederschlag von

Bariumcarbonat; die aus der Eisessiglösung durch Chlorkalk erzeugte Masse besitzt alle Eigenschaften eines Chlorimids; Ammoniak endlich löst sie mit Leichtigkeit und Silbernitrat fällt aus der Lauge weisse, lichtbeständige Krystalle.

Darnach ist die Verbindung als Carbonyldichloramidophenol zu betrachten. Zur Unterscheidung von einem weiter zu beschreibenden Isomeren will ich sie als α-Carbonyldichloramidophenol bezeichnen.

Bemerkenswerth ist, dass sie beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak unverändert wieder abgeschieden wird.

Aus 20 Grm. Chlorimid erhielt ich 5,5 Grm. α-Carbonyldichloramidophenol; demnach sind ca. 27 % des Mutterkörpers darin umgewandelt worden.

Aus dem in Wasser, Alkohol, Benzol leichter löslichen Theil der Explosionsprodukte ist durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln keine einheitliche Krystallisation zu erzielen. Es resultirt stets ein Gemenge von unerquicklichem Aussehen, worin vorzugsweise Nadeln und Tafeln zu unterscheiden sind. Ebenso wenig ist eine Trennung des Gemisches durch Alkalien zu erreichen. Rührt man die fein gepulverte Masse mit Barytwasser an, so geht zwar nur eine Partie derselben in Lösung, indess der aus dieser Lauge durch Salzsäure gefällte weisse Niederschlag, wie der ungelöste Rest zeigen keineswegs nach dem Umkrystallisiren Gleichmässigkeit. Die Isolirung der Componenten kann nur durch Sublimation bewirkt werden und auch durch diese Operation nur dann, wenn man die niedrigsten Temperaturen innehält; das Sublimat wird andernfalls durch ein Destillat stark verunreinigt.

Arbeitet man also sehr vorsichtig, was bei grösseren Quantitäten viel Zeit beansprucht, so gelingt es, ein Sublimat rein weisser, glänzender, oft recht grosser, einheitlich erscheinender Nadeln zu gewinnen, die auch beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine gleichmässige Krystallisation von Nadelbündeln geben.

0,2473 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3722 Grm. CO_2 = 41,04 % C und 0,0465 Grm. H_2O = 2,1 % H.

Berechnet für $C_7H_3Cl_2NO_2$:	Gefunden:
C = 41,18 %	41,04 %
H = 1,47 „	2,1 „

Die Verbindung vermag in ein Chlorimid umgesetzt zu werden. Sie ist nach allem als Carbonyldichloramidophenol: $CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6H_2Cl_2$ anzusprechen und möge β-Carbonyldichloramidophenol genannt sein.

Die Ausbeuten an diesem Körper sind sehr gering. Er schmilzt bei 213°—214°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, in Eisessig, von Wasser wird er schwerer aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt er in sternförmig gruppirten Nadeln. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung in Ammoniak fällt allmählich die Silberverbindung, dieselbe ist lichtbeständig.

Nach beendigter Sublimation hinterbleibt ein reichlicher, schwarzer, spröder, poröser, glänzender Rest, beim Erwärmen schmelzend und destillirend. Die Bearbeitung desselben ist bisher resultatlos verlaufen.

Nachträglich möchte ich noch bemerken, dass ich auch die Explosionsprodukte des Gemisches von Carbonylphenolchlorimid und Carbonylchlorphenolchlorimid, welches beim Chloriren von Carbonylamidophenol in Wasser resultirt, der Prüfung unterworfen habe. Die Verpuffung verläuft unter Erscheinungen, welche den oben beschriebenen völlig analog sind. Die beträchtliche, in Alkohol schwer lösliche Portion ist α-Carbonyldichloramidophenol.

0,2661 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,367 Grm. AgCl = 34,12% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,8%	34,12%

Aus dem in Alkohol leicht Löslichen wird sodann durch Sublimation β-Carbonyldichloramidophenol isolirt. Der starke Rückstand hat nicht weiter geschieden werden können.

Eine Verpuffung der Chlorimide findet auch statt, wenn sie in Flüssigkeiten schnell über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden: so explodirt Carbonylchlorphenolchlorimid in Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen im geschlossenen Rohr.

Carbonyldichloramidophenole und Chlor.

Es war wahrscheinlich, dass die Reaction analog der Einwirkung von Chlor auf Carbonylchloramidophenol verlaufen werde:

$$CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2.$$

Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

α-Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Aus kalter eisessigsaurer Lösung von α-Carbonyldichloramidophenol fällt Chlorkalksolution α-Carbonyldichlorphenolchlorimid in weissen Krystallen. Leider ist die Dar-

stellung grösserer Mengen des Präparates mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Mutterkörper nur äusserst schwer von Eisessig aufgenommen wird.

0,2739 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht lieferten 0,4948 Grm. AgCl = 44,68% Cl.

Berechnet für $C_7H_3Cl_3NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,65%	44,68%.

Das Chlorimid beginnt bei 145°—150° unter Röthung und partieller Schmelzung sich zu zersetzen; bei schnellem Erhitzen verpufft es. Hervorzuheben ist, dass die Zerlegung durch Wasser sich sehr langsam vollzieht; durch siedenden Alkohol aber wird, wie bei den bereits beschriebenen Chlorimiden, schnell unter Chlor- und Aldehydentwicklung das Carbonyldichloramidophenol quantitativ regenerirt. Auch gegen Anilin verhält sich das α-Carbonyldichlorphenolchlorimid wie das Carbonylmonochlorphenolchlorimid: der Austausch des Chloratomes gegen Wasserstoff erfolgt unter zischendem Geräusch, starker Erwärmung der Masse und Verdampfung der Flüssigkeit.

β-Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Das β-Carbonyldichlorphenolchlorimid scheint in viel kaltem Wasser löslich zu sein; wenigstens erhielt ich durch Chlorkalk aus der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des β-Carbonyldichloramidophenols keine Ausscheidung, auch fiel der Körper nicht durch Eingiessen seiner Eisessiglösung in viel kaltes Wasser.

Man gewinnt die Verbindung durch Behandeln einer concentrirten Lösung des β-Carbonyldichloramidophenols in Eisessig mit Chlorkalksolution, sie wird in weissen Nadeln abgesondert. Schon während des Trocknens färbt sie sich hellgelb.

0,3614 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,6132 Grm. AgCl = 41,97% Cl.

Berechnet für $C_7H_3Cl_3NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,68%.	41,97%

β-Carbonyldichlorphenolchlorimid zersetzt sich bereits bei der Berührung mit kaltem Alkohol unter Chlorabspaltung. In siedendem Wasser verwandelt es sich unter Chlorentwicklung in eine rothe Flüssigkeit. Es schmilzt bei ca. 89° zu einem hellrothen Tropfen, bei schnellem Erhitzen explodirt es.

Darnach herrscht, was die Beständigkeit anbetrifft, zwischen den Chlorimiden der beiden Isomeren ein wesentlicher Unterschied. Ueberhaupt ist das eine das stabilste, das

andere das leichtest veränderliche von den zur Zeit bekannten Gliedern der Reihe.

Carbonyltrichloramidophenol und Chlor.

Auch im Carbonyltrichloramidophenol wird durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die Lösung in kaltem Eisessig der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt.

Das Carbonyltrichlorphenolchlorimid bildet weisse Nadeln.

0,2655 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,5408 Grm. AgCl = 50,34 % Cl.

Berechnet für $C_7HCl_4NO_2$:	Gefunden:
Cl = 52,01 %	50,34 %

Bei ca. 130° beginnt der Körper sich zu zersetzen, bei schnellem Erhitzen verpufft er. Durch siedenden Alkohol wird quantitativ das Carbonyltrichloramidophenol regenerirt, desgleichen durch siedendes Wasser, natürlich unter Chlor- und Aldehyd-, resp. nur Chlorentwicklung. Auch mit Anilin reagirt er unter den bekannten Erscheinungen, es erfolgt dabei ebenfalls Rückbildung der Mutterverbindung.

Explosion des Carbonyltrichlorphenolchlorimids.

Da Carbonyltrichloramidophenol leicht in grösseren Mengen durch Chloriren von Carbonylamidophenol mit Kaliumchlorat zu erhalten und das Lösungsvermögen von kaltem Eisessig für dasselbe nicht ein gar zu geringes ist, so fiel es nicht allzuschwer hinreichende Quantitäten des Chlorimids zu eingehenderem Studium der Explosion zu beschaffen. Die Untersuchung gerade dieser Umsetzung erschien von hohem Werth; einmal galt es zu constatiren, dass auch bei der Verpuffung, wie bei so manchen anderen Reactionen, die Chlorimide ein völlig gleiches Verhalten zeigen, ferner hoffte ich das Carbonyltetrachloramidophenol zu gewinnen, welches dann weiter zur Erzeugung des Endproduktes der Chlorirung von Carbonylamidophenol zu dem Carbonyltetrachlorphenolchlorimid führen musste.

Ich habe die Explosion, wie die des Carbonylchlorphenolimid, auf dem Sandbad in einem geräumigen Kolben sich vollziehen lassen, in welchen die Substanz in mehreren, nicht zu starken Portionen eingetragen wurde. Besonderes ist über den Process selbst nicht zu bemerken, er verläuft in früher beschriebener Weise: Schmelzung und Verpuffung unmittelbar auf einander folgend, dabei merkliche Wärmeentbindung, schwache Chlorentwicklung und Sublimation.

Das Produkt ist in heissem Alkohol unschwer löslich; aus der Lösung bekommt man Gemenge derber, fester Krystalle und nadelförmiger, stark verfilzter Gebilde, die ohne weiteres nicht zu trennen sind. Es stand aber zu erwarten, dass etwa vorhandenes Carbonyltetrachloramidophenol, analog den Verwandten, durch Sublimation isolirbar sei. In der That wird die Masse durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Sandbad in ein starkes, weisses Sublimat und einen glänzend schwarzen, spröden, porösen, beim Erwärmen schmelzenden Rest geschieden.

Aus dem Sublimat nun gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol die derben Krystalle, schwach gelblich oder bräunlich gefärbt, fast frei von Nadeln, mit dem Schmelzpunkt 217°—220°. Dieselben werden durch erneute Krystallisation aus diesem Lösungsmittel anscheinend völlig einheitlich in grossen, knolligen Conglomeraten vom Schmelzpunkt 220°—237° erhalten; dass sie ein Derivat des Carbonylamidophenols sind, ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Chlorkalk, Ammoniak und Silbernitrat. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol konnte eine Veränderung im Habitus und Schmelzpunkt nicht bewirkt werden.

0,2815 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,5726 Grm. AgCl = 50,34 % Cl.

Berechnet für $C_7HCl_4NO_2$:	Gefunden:
Cl = 52 %	50,34 %.

Darnach ist der Körper wirklich Carbonyltetrachloramidophenol $CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6Cl_4$, wenn auch noch nicht die ganz reine Verbindung.

Eine nach Abscheidung der analysirten Partie von der Mutterlauge gelieferte zweite Krystallisation von gleichem Aussehen, aber scharfem Schmelzpunkt, 220°—221°, besass noch geringeren Chlorgehalt: 49,4 %.

Es ist nicht gelungen, chemisch-reine Substanz darzustellen. Ich krystallisirte das Präparat von höchstem Chlorgehalt zweimal aus Eisessig um; das Produkt zeigte jedoch weder anderen Schmelzpunkt noch veränderte Zusammensetzung: 50,26 % Cl. Als schwach verunreinigt erweist sich ferner das durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat resultirende Silbersalz, so dass die Zerlegung desselben mittelst verdünnter Salpetersäure auch nicht zum Ziele führte.

Carbonyltetrachloramidophenol ist in Wasser schwer löslich, es setzt sich daraus in kleinen, derben Krystallen ab. Leichter wird es von Alkohol und Eisessig, noch leichter

von Aether und Benzol aufgenommen. Es sublimirt in rein weissen, kleinen, compacten Gebilden. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung von Ammoniak scheidet sich die Silberverbindung als weisse, lichtbeständige Gallerte ab.

Carbonyltetrachloramidophenol und Chlor.

Ich habe natürlich nicht mit untadelhaftem Material arbeiten können. Aus der Lösung in kaltem Eisessig fällt Chlorkalksolution ein weisses, sich schnell geblich färbendes Chlorimid, unzweifelhaft Carbonyltetrachlorphenolchlorimid:

$$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6Cl_4.$$

Dasselbe zerfällt bereits beim Uebergiessen mit kaltem Alkohol, momentan geht die Umsetzung natürlich in siedender Flüssigkeit vor sich. Siedendes Wasser wirkt langsamer auf den Körper ein. In schon beschriebener Weise reagirt Anilin. Jedesmal wird Carbonyltetrachloramidophenol regenerirt. Beim Erhitzen spaltet die Verbindung sehr stark Chlor ab.

Carbonylbromamidophenol und Chlor.

Zugleich mit dem Studium der Einwirkung von Chlor hatte R. Schmitt die Prüfung des Verhaltens von Brom gegen Carbonylamidophenol in Angriff genommen. Es ergab sich dabei die höchst wichtige Thatsache, dass den zersetzlichen und explosiblen Chlorimiden ähnliche Bromderivate nicht gebildet werden — die Verwandtschaft der Processe mit den bei der Reaction der beiden Halogene auf Ammoniak verlaufenden Umsetzungen lag somit klar zu Tage! —; dass vielmehr Brom direct substituirend in das Phenylen eintritt. Als Produkt resultirte ein Carbonylbromamidophenol.

Ich habe nun, um einen neuen Beweis für die allgemeinere Gültigkeit der eigenartigen Reaction des Chlors auf Carbonylamidophenole — selbstverständlich nur solche, in denen Imid noch intact ist — beizubringen, dieses Carbonylbromamidophenol und ein von mir neu dargestelltes Carbonyldibromamidophenol in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Das Carbonylbromamidophenol stellte ich mir durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül Carbonylamidophenol dar, indem ich in die Lösung des letzteren in kaltem Eisessig die entsprechende Menge Bromwasser eintrug. Das Brom wird sofort aufgenommen, dabei scheidet sich die Verbindung in fast farblosen Plättchen ab. 5 Grm.

Carbonylamidophenol lieferten 7,4 Grm. Substanz = 94 % der theoretischen Ausbeute.

Carbonylbromamidophenol schmilzt bei 186°—187°, es sublimirt in grossen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Wasser, Alkohol, Eisessig, Ligroin, Benzol krystallisirt es in Tafeln, aus Chloroform in Nadeln. Es löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus dieser Lösung einen weissen, gelatinösen, lichtbeständigen Niederschlag.

Versetzt man die Lösung des Körpers in kaltem Wasser mit soviel Chlorwasser, dass mit einem Molekül ein Molekül Chlor in Wirkung treten muss, so werden langsam weisse, einheitliche Plättchen ausgeschieden, welche die Eigenschaften der Chlorimide zeigen.

0,3155 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,4128 Grm. CO_2 = 35,69 % C und 0,0545 Grm. H_2O = 1,92 % H.

Berechnet für $C_7H_3ClBrNO_2$:	Gefunden:
C = 33,8 %	35,69 %
H = 1,21 „	1,92 „

Die Verbindung darf demnach als Carbonylbromphenolchlorimid betrachtet werden.

Das Chlorimid schmilzt bei 118°—120°, bei schnellem Erhitzen verpufft es. In feuchter Luft riecht es, wie alle früher beschriebenen Chlorimide, stark nach Chlor. Durch siedendes Wasser wird es unter Chlor-, durch siedenden Alkohol unter Chlor- und Aldehydentwicklung zerlegt. Alkohol regenerirt dabei das Carbonylbromamidophenol.

Carbonyldibromamidophenol und Chlor.

Ein Carbonyldibromamidophenol entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser im Ueberschuss auf die kalte wässrige Lösung des Carbonylamidophenols. Es fällt aus der Flüssigkeit allmählich in grossen, weissen Flocken aus. 5 Grm. Carbonylamidophenol liefern 10 Grm. Niederschlag, d. i. 93 % der für ein Dibromid berechneten Quantität.

Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in länglichen, oft zu grösseren Aggregaten verwachsenen Plättchen, ebenso aus Eisessig, aus Wasser in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Die analytischen Bestimmungen wurden von einem durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig gereinigten Präparat angefertigt.

0,3435 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3652 Grm. CO_2 = 29 % C und 0,0455 Grm. H_2O = 1,47 % H.

0,1496 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,1909 Grm. AgBr = 54,3 % Br.

Berechnet für $C_7H_3Br_2NO_2$:	Gefunden:
C = 28,67 %	29 %
H = 1,02 „	1,47 „
Br = 54,61 „	54,8 „

Der Körper schmilzt bei 243°—245° unter partieller Zersetzung; er ist sublimirbar. Von Ammoniak wird er leicht aufgenommen. Silbernitrat fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag von weissen, lichtbeständigen Nädelchen.

Chlorkalksolution scheidet aus der Lösung des Carbonyldibromamidophenols in kaltem Eisessig grosse, farblose Nadeln ab. Dieselben regeneriren, mit siedendem Alkohol behandelt, unter Chlor- und Aldehydentwicklung quantitativ die Mutterverbindung, sind demnach Carbonyldibromphenolchlorimid. Durch siedendes Wasser wird das Chlorimid unter Chlorentbindung zerstört, dabei scheint eine geringe Chlorirung statt zu haben, denn das weisse Reactionsprodukt zeigt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als Carbonyldibromamidophenol (230° — 235° gegen 243°—245°). Das Carbonyldibromphenolchlorimid schmilzt bei 120° und verpufft unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens.

Als hauptsächlichste Resultate der Untersuchung sind folgende aufzuführen:

Die von R. Schmitt und W. Hentschel zuerst beobachtete eigenartige Wirkung des Chlors ist nicht auf das Carbonylamidophenol beschränkt, sie erstreckt sich auch auf alle bisher dargestellten Derivate dieses Körpers, in welchen Wasserstoff des Phenylens ersetzt ist.

Sämmtliche Thatsachen rechtfertigen die Anschauung, dass die resultirenden Produkte als Abkömmlinge des Chlorstickstoffs zu betrachten seien.

Beim Chloriren von Carbonylamidophenol entstehen nur Gemenge von Chlorimiden; die einzelnen Glieder der Gruppe werden aus den substituirten Carbonylamidophenolen gewonnen.

Die Chlorimide sind ebenso zersetzliche, wie wenig reactionsfähige Substanzen.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium von Prof. R. Schmitt.

Ueber die Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. deren Triglyceride;

von

Adolf C Geitel.

Die Methoden zur Verseifung der Fette, sei es durch Kalk, durch Wasser oder durch concentrirte Schwefelsäure, wurden bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung im Jahre 1862 durch Prof. Stas einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unterzogen.

In einem sehr ausführlichen Berichte über dieselbe[1]) findet sich über die Verseifung der Fette durch concentrirte Schwefelsäure und nachherige Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren auf S. 368 das Folgende:

„Le procédé de la destillation ne produisant guere que vingt-huit à trente p. c. d'acide liquide, la diminution et la valeur est peu sensible en égard à l'augmentation considérable de la production des acides solides, dont la valeur dépasse du double celle de l'acide liquide."

Die Vortheile dieser Fabrikationsmethode scheinen ihm so grosse, dass er fortfährt:

„Que les industriels autrichiens, français et italiens, qui n'ont pas encore réalisé ce progrès y réfléchissent, s'ils ne veulent courir des chances ruineuses, ils doivent s'attacher à transformer au plus tôt leur système de fabrication."

Obige Angaben stützen sich auf Zahlen, welche durch Versuche im Grossen erhalten wurden. Im Folgenden finden sich dieselben kurz zusammengestellt:

Durch Verseifung mit Kalk erhielt man:

aus Talg 93 %—94 % Fettsäuren, wovon 45%—47 % fest, d. h. Kerzenmaterial; aus Palmöl 93%—97 % Fettsäuren mit 45 %—47 % Kerzenmaterial.

Durch Verseifung mit conc. Schwefelsäure und Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren erhielt man:

[1]) Rapports belges sur l'exposition universelle de Londres en 1862.

aus Talg 84%—85% Fettsäuren mit 60%—64% Kerzenmaterial; aus Palmöl 90%—91% Fettsäuren mit 61%—62% Kerzenmaterial.

Diese mit der grössten Sorgfalt und einem enormen Zeitaufwande gewonnenen Zahlen sind nicht ohne Weiteres mit einander vergleichbar, da bei Berechnung derselben der Fabrikationswerth der Rohmaterialien, d. h. deren Wasser-, resp. Schmutzgehalt, deren Gehalt an noch unzersetzten Triglyceriden und der Gehalt an festen Fettsäuren, gegeben durch den Erstarrungspunkt derselben[1]), ganz ausser Acht gelassen ist. Immerhin lassen diese Zahlen noch deutlich genug erkennen, dass man durch Verseifung mit Schwefelsäure wohl eine geringere Gesammtausbeute erzielt, und dass dieser gegenüber eine Mehrausbeute von 15%—17% an Kerzenmaterial steht. Ueber diese Vermehrung der festen Fettsäuren durch conc. Schwefelsäure, welche natürlich auf Kosten der flüssigen, d. h. der Oelsäure stattfindet oder allgemeiner über die Ueberführung der Oelsäure in eine feste Fettsäure, welche zur Fabrikation von Kerzen geeignet ist, finden sich seit lange Angaben in der technisch-chemischen Literatur.

Der erste, welcher die Natur der Fette erkannte und klarstellte, war Chevreul, und in seinen Arbeiten ist auch die Idee der Verseifung der Fette durch conc. Schwefelsäure zu suchen. Ueber die Veränderung, welche die Fette bei dieser Einwirkung erleiden, berichtet zuerst Fremy[2]). Nach ihm entstehen dabei acides sulfomargarique et sulfoléique, welche durch Kochen mit Wasser in acides métamargarique — 50° Schmelzpunkt — hydromargarique — 60° Schmelzpunkt — hydromargaritique — 68° Schmelzpunkt — und in zwei flüssige acides métaoléique und hydroléique zerlegt werden. Nach Müller[3]) kann man aus Rapsöl eine gute feste Seife erhalten, wenn man dieses erst mit Salpetersäure und Eisen behandelt. Cramer[4]) sowie Tribouillet und Masse[5]) lassen je nach der Natur der Rohstoffe

[1]) Beiträge zur Untersuchung der Fette von H. Yssel de Schepper u. A. Geitel, Dingl. Journ. (1882) 245, 295.

[2]) Ann. Chim. 65, 113.

[3]) Dingl. Journ. 138, 305.

[4]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1857 S. 76.

[5]) Dingl. Journ. 119, 126; 120, 302.

15%—22% Schwefelsäure bei 55°—58° 12—14 Stunden auf Fett einwirken. Wagner[1]) theilt ausführliche Versuche mit zur Ueberführung von Oelsäure in feste Fettsäuren:

a) In Elaïdinsäure durch salpetrige Säure, durch Königswasser oder Chlorkalk und durch Schwefelsäure in Gegenwart von Braunstein oder chromsauren Salzen.

b) In Palmitinsäure durch Schmelzen mit Aetzkali.

Auch tritt Wagner entschieden der Ansicht entgegen, dass durch schweflige Säure aus Oelsäure feste Fettsäuren entständen. Im Jahre 1859 erhielt Tilghman[2]) ein Gewerbeprivilegium auf Herstellung von Kerzenmaterial aus Oelsäure durch Anwendung von schwefliger Säure bei 260°. Diese Idee findet sich auch bei den Verfahren von Jacquelain[3]) Cumbacères[4]) und Brudenne[5]), welch' letzterer die schweflige Säure in dem Fett selbst erzeugt, indem er diesem vor der Behandlung mit conc. Schwefelsäure feine Kohle beimischt; auf diese Weise will er 75% fester Fettsäuren erhalten haben. Wilson[6]), den Process besser einsehend, liess die Kohle fort und theilt mit, die grösste Ausbeute an festen Fettsäure werde bei einer Einwirkungstemperatur von 250° erzielt. Entgegen allen bisherigen Angaben ist nach Bolley und Bergmann[7]) der Grund der Mehrausbeute nicht in der Einwirkung der Schwefelsäure, sondern in der hohen Destillationstemperatur zu suchen, da sich bei dieser Kohlenwasserstoffe bilden, welche die Ausbeute an Kerzenmaterial vermehren. Nach Kraut[8]) ist diese Frage aber entschieden durch Bornemann beantwortet, welcher aus Oelsäure eine braune feste Masse erhielt, welche 27,5° Schmelzp. hatte. Dann blieb die Frage längere Zeit unbearbeitet, und der erste, welcher die Einwirkung oder

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1857, S. 455.
[2]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1859, S. 626.
[3]) Dingl. Journ. 152, 80.
[4]) Compt. rend. 50. 1144.
[5]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1863, S. 462.
[6]) Rep. of patent. invent. 1861, S. 18.
[7]) Dingl. Journ. 179, 463.
[8]) A. W. Hofmann's Ausstellungsbericht 1877, S. 314.

besser die Zersetzung der entstandenen Produkte in eine chemische Gleichung brachte, war Müller-Jacobs.[1]) Es ist die folgende:

$$2C_{17}H_{33}SO_3HCOOH + 3H_2O = C_{17}H_{35}COOH + C_{17}H_{33}OCOOH + 2H_2SO_4,$$

und wie aus dem Patent hervorgeht, nimmt er an, dass die bei niedriger Temperatur entstehende Oelsäuresulfosäure sich durch Kochen mit Wasser in zwei Richtungen spaltet. Einmal entsteht aus der ungesättigten Sulfosäure eine von Müller-Jacob Stearinsäure genannte feste Säure vom Schmelzpunkt 70,6° und weiter eine flüssige Oxyoleïnsäure. In einer späteren Arbeit giebt Müller-Jacobs[2]) die folgenden Gleichungen für die Entstehung der obigen Sulfosäure:

1. Aus Oelsäure

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}SO_3O_2 + H_2O.$$

2. Aus Triglyceriden

$$(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5O_3 + 3H_2SO_4 = 3C_{18}H_{34}SO_5 + C_3H_8O_3.$$

Obgleich nun Müller-Jacob in diesen Gleichungen die Entstehung einer Oelsäuresulfosäure beibehält, so lässt er doch auch hier eine gesättigte Oxystearinsäure neben Oxyoleïnsäure entstehen:

$$2C_{18}H_{34}SO_5 + H_2O = C_{18}H_{34}O_3 + C_{18}H_{36}O_3 + 2H_2SO_4.$$

Es sei hier angeführt, dass eine Zersetzung eines Triglycerides im Sinne obiger Gleichung durch concentrirte Schwefelsäure, selbst bei einem sehr grossen Ueberschuss der letzteren, mir nur nach stundenlangem Kochen gelingen wollte, eine Thatsache, die den Stearinfabrikanten nur zu gut bekannt ist. Fast gleichzeitig mit diesen Arbeiten erschienen die dasselbe Thema behandelnden Abhandlungen von Liechti und Suida.[3]) Dieselben nehmen bei Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Triglyceride, welche sie hauptsächlich studirten, die Entstehung einer Verbindung:

$$C_{43}H_{74}O_{12}S = C_{18}H_{33}O_3C_3H_6(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3$$

[1]) D. R. P. Nr. 17264.

[2]) Dingl. Journ. 251, 449. 547; 254, 302.

[3]) Mittheil d. techn. Gewerbemuseums, Wien 1883 Nr. 2 S. 7.

an, und nennen dieselbe Monoxyoleïnglycerinschwefelsäureester. Auch beschreiben Liechti und Suida, obgleich wegen Mangels an Säurehydroxylgruppen eine Salzbildung bei obiger Constitutionsformel ausgeschlossen scheint, zwei Salze als Repräsentanten zweier Reihen, nämlich ein Cu_2-haltiges, wahrscheinlich basisches und ein Ba-haltiges, normales Salz. Durch Zersetzung dieses Esters durch Alkalien, durch Essigsäureanhydrid — Versuche, Acetylverbindungen herzustellen, gaben kein Resultat — durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, um aus dem Ester einen Aethyläther zu bereiten, führten auch nur zur Zersetzung des Esters, die sich nach Liechti und Suida allgemein in folgende Gleichung zusammenfassen lässt:

$$C_{42}H_{78}O_{12}S + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_3 + 2C_3H_8O_3 + H_2SO_4.$$

Die neben Glycerin und Schwefelsäure hierbei entstehende Fettsäure von 56°—58° Schmelzp. ist nach ihnen einheitlicher Natur, nämlich Oxyölsäure, und über den Verlauf des Processes sagen sie das Folgende:

Durch conc. Schwefelsäure wird aus dem Triglycerid Monoglycerid und freie Fettsäure; das erstere bildet mit der Schwefelsäure einen Ester, und dieser wird nun, ebenso wie die freie Oelsäure, durch Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure nach folgenden Gleichungen oxydirt:

$$C_{18}H_{34}O_3 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_3 + H_2O + SO_2$$

und
$$C_{18}H_{33}O_2C_3H_5(OH)-SO_4-C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 2SO_2 + C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_3H_5(OH)-SO_4-C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3.$$

Für die Gesammteinwirkung geben sie folgende Gleichung:

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S + 6SO_2 + 4H_2O + 4C_{18}H_{34}O_3.$$

Diese etwas gezwungen erscheinenden Gleichungen werden in einer späteren Arbeit[1]) dahin verändert, dass sie nun, wie es scheint, die Entstehung eines Monoxystearinglycerinschwefelsäureesters neben freier Oxystearinsäure annehmen:

[1]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien 1884, S. 59

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 + 8H_2O = C_{12}H_{22}O_{12}S + 4C_{18}H_{36}O_3 + 6H_2SO_4.$$

Auch scheinen sie nun die Bildung der bei diesem Processe häufig auftretenden schwefligen Säure als nebensächlich aufgegeben zu haben und erklären die Entstehung der Oxysäuren nun nicht mehr durch Oxydation mittelst Schwefelsäure, sondern indem sie eine directe Anlagerung von Schwefelsäure eintreten lassen.

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}OSO_2OHO_2.$$

Gegen diese auch von Müller-Jacobs bestrittenen Angaben richten sich auch die Mittheilungen von Ssabanejew[1]), welcher wohl eine Addition annimmt, welche aber so verläuft, dass dabei eine Oxysulfoölsäure entsteht. Dass diese sich durch Kochen mit Wasser unter Bildung der bei 79°—80° schmelzenden Oxystearinsäure zersetzt, ist bei der grossen Beständigkeit der Sulfosäuren im Allgemeinen ebenso unwahrscheinlich, als es wahrscheinlich wäre, dass, falls solche Zersetzung vielleicht durch Schmelzen mit Kali zu erreichen wäre, diese so verliefe, dass unter Austausch der Sulfogruppe gegen eine Hydroxylgruppe eine Dioxystearinsäure erhalten würde. Bisher aber ist die Darstellung derselben auf diesem Wege nicht gelungen.

Wie aus dem bisher Angeführten hervorgeht, sind die Ansichten über die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. auf deren Triglyceride sehr verschieden, nicht weniger aber weichen dieselben von einander ab in Bezug auf die aus den Einwirkungsprodukten durch Kochen mit Wasser erhaltenen Fettsäuren.

Um diese Widersprüche aufzuklären, unternahm ich auf Veranlassung des Directors hiesiger Kerzenfabrik, des Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper die folgende Untersuchung.

Darstellung und Beschreibung des verwendeten Rohmaterials.

Zur Darstellung reiner Oelsäure wurde Talg von einem Erstarrungspunkt der Fettsäuren von ungefähr 40°, soge-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1885 S. 35. 49. 87. 99. (Man vergl. übrigens auch Saytzeff's Abhandlung über Oxystearinsäuren, dies. Journ. [2] 35, 369. D. Red.)

nanntes Margarin, durch Kochen mit Alkali in Seife verwandelt. Das Fortschreiten der Verseifung wurde in der Weise untersucht, dass man aus einer Probe der Seifenlösung die Fettsäuren mit Salzsäure abschied, diese in Alkohol löste und nun mit Ammoniak übersättigte. Spuren noch unverseiften Fettes geben sich durch eine deutliche Trübung leicht zu erkennen. Nachdem alles Fett in Seife verwandelt, wurde diese durch Salzsäure zersetzt; die abgeschiedenen Fettsäuren wurden wiederholt mit warmen Wasser gewaschen, in Kuchen gegossen und nach dem Erkalten sehr langsam abgepresst. Die so erhaltene Oelsäure wurde durch mehrmaliges Krystallisirenlassen bei ungefähr 3° und Abpressen des erhaltenen Breies durch eine mit Eis gekühlte Filterpresse von den letzten Spuren fester Fettsäuren befreit. Sie bildete alsdann eine hellbraune Flüssigkeit, welche einen Erstarrungspunkt von 4,8° und einen Schmelzp. von 13°—14° zeigte.[1]) Ihre Säurezahl[2]) war 200, d. h. 1 Grm. gebrauchte 200 Mgr. KOH zur Neutralisation. Daraus berechnet sich leicht das Molekulargewicht: $M = \frac{56000}{S}$, worin S die Säurezahl. Ihre Jodzahl[2]) wurde zu 892 gefunden, d. h. 1 Grm. absorbirt 892 Mgrm. Jod.

Als Oelsäuretriglycerid wurde ein reines Olivenöl gebraucht, welches ebenfalls durch Abkühlen und Filtriren durch eine kalte Filterpresse von den festen Fettsäuren soviel als möglich befreit war.

Das so erhaltene Glycerid blieb bei 0° vollkommen klar. Es hatte eine Verseifungszahl von 192, d. h. beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge gebrauchte ein Gramm 192 Mgrm. KOH zur Verseifung. Seine Jodzahl wurde zu 840 bestimmt. Die gebrauchte Schwefelsäure war entweder technische von 66° B. — spec. Gew. = 1,836 bei 15° oder chemisch reine concentrirte von 1,841 spec. Gew.

---

[1]) Die im Folgenden angegeben Temperaturen sind alle mit einem Normalthermometer von Baudin in Paris bestimmt. Dasselbe war in $^1/_{10}$° getheilt und trägt die Bezeichnung recuit, d. h. ist erst nach langem Kochen in Schwefeldampf calibrirt und zeigte bei einer wiederholt vorgenommenen Prüfung auch einen wirklich constanten Nullpunkt.

[2]) Siehe Benedict: Fettuntersuchung.

Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure in Gemischen derselben mit Oelsäure, resp. deren Triglycerid.

Oelsäure, deren Formel man unter Berücksichtigung ihres Verhaltens beim Schmelzen mit Aetzkali auch

$$C_{15}H_{31} - CH \overset{\cdot\cdot}{-} CH - COOH$$

schreiben kann, wird sich als ungesättigte Verbindung ähnlich gegen conc. Schwefelsäure verhalten wie z. B. Propylen, Butylen u. s. w.; sie wird je nach Umständen Stearinschwefelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH(SO_4H) - CH_2 - COOH$$

bilden, welche Verbindungen durch Kochen mit Wasser vermuthlich leicht in α- resp. β-Oxystearinsäure

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

übergeführt werden könnten. Wären die Stearinschwefelsäuren sehr unbeständig, so würden sich sehr leicht Oxysäuren bilden, welche bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure durch Wasserabspaltung Veranlassung zur Bildung von Anhydriden aus den α-Oxyverbindungen, von Oelsäure aus den β-Oxyverbindungen geben könnten.

Ob unter günstigen Verhältnissen nicht aus je einem Molekül der α- und β-Oxystearinsäure durch Wasseraustritt auch polymere Oelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$COOH - CH - CH - C_{15}H_{31}$$

entstehen können, ob diese dann identisch mit Elaïdinsäure sein werden, deren Entstehung aus den Salpetrigsäureestern der Oelsäure in folgender Weise vorgestellt werden kann:

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(NO_2) - COOH \\ +\ &C_{15}H_{31} - CH(NO_2) - CH_2 - COOH = \\ &C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH \\ &C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH \end{aligned}$$

behalte ich mir vor zu untersuchen.

Da aus Oelsäure und deren Triglyceriden durch Aufnahme von Schwefelsäure leicht lösliche Verbindungen entstehen, so schien es mir zunächst nicht uninteressant, die Menge der zur Bildung dieser Verbindungen nöthigen Schwefelsäure kennen zu lernen.

Bedenkt man nun, dass eine Mischung von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure, welche 3n Mgr. KOH zur Sättigung gebraucht, nur 2n Mgr. nöthig hat, sobald eine Bindung im Sinne der Gleichung

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31} - CH \quad CH - COOH + H_2SO_4 = \\ &C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH \end{aligned}$$

stattfindet, so giebt die Ermittlung der Säurezahl die Menge der gebundenen Schwefelsäure.

Annehmen muss man dabei erstens, dass der Process nur im Sinne obiger Gleichung verläuft, d. h. dass nicht vielleicht auch neutrale Stearinsäureschwefelsäureester wie z. B.

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \\ &\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad SO_4 \\ &\qquad\qquad\quad | \\ &C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \end{aligned}$$

entstehen; zweitens dass die entstandenen Stearinschwefelsäuren weder durch die zur Titration mit Kalilauge nöthige Auflösung noch durch die Kalilauge selbst zersetzt werden.

Da aber bei solcher Zersetzung, wie wir vorläufig annehmen wollen, nur gesättigte Verbindungen entstehen, so hat man in der Bestimmung der Jodzahl nach Hübl[1]) ein Mittel, auch im Falle eingetretener Zersetzung die in obiger Weise gebundene, resp. gebunden gewesene Schwefelsäure zu

[1]) Dingl. Journ. 253, 281.

bestimmen. Die Methode Hübl's wurde in ihrer ursprünglichen Form angewendet, bei jedem Versuch aber ein Controlversuch und die Jodgehaltsbestimmung der Jodlösung gemacht. Der Titer der hierzu gebrauchten Natriumhyposulfitlösung wurde nach Volhard an einer Jodmenge bestimmt, welche in salzsaurer Jodkaliumlösung durch eine Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte frei gemacht wurde.

a) Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oelsäure.

In 282 Grm. auf 5° abgekühlte Oelsäure wurden 98 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,836 langsam unter Umrühren und Abkühlen eingetragen. Die anfangs hellbraune Oelsäure färbte sich unter Erwärmung dunkel und bildete mit der Schwefelsäure ohne Entwicklung schwefliger Säure eine vollkommen gleichmässige, braune, zähe Masse, welche bei starker Abkühlung und namentlich nach längerem Stehen mit feinen Krystallnadeln durchsetzt erscheint. Aus der Luft zieht die Masse schnell Feuchtigkeit an und wird an der Oberfläche durch Bildung vieler Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure trübe. Fügt man zu einer frisch bereiteten Masse wenig Wasser, so scheidet sich zunächst ein auf der verdünnten Schwefelsäure schwimmendes dunkles Oel ab, welches bei fortgesetzter Verdünnung zu Boden sinkt, um sich schliesslich in viel Wasser zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit aufzulösen.

Nach längerem Stehen und dann namentlich bei Abkühlung trübt sich dieselbe durch Ausscheidung feiner seideglänzender Krystalle, auf welche ich später zurückkomme.

Da, wie bereits oben erwähnt, die Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure durch Titration nur richtige Zahlen ergeben kann, wenn die einmal entstandenen Produkte durch die zur Titration nöthige Verdünnung während der dazu nöthigen Zeit nicht zersetzt werden, so wurden zunächst hierüber Versuche angestellt.

Von einem in oben beschriebener Weise hergestellten Gemische von ungefähr einem Molekül Oelsäure und einem Molekül Schwefelsäure wurden abgewogen:

1. 3,742 Grm. Durch directe Titration mit alkoholischer Kalilauge wurde gefunden, dass sie 1364 Mgrm. KOH zur Sättigung nöthig hatten.

Da obiges Gemisch pro Gramm 426,8 Mgrm. KOH verbraucht, so berechnet sich der Verlust

$= 3{,}742 \times 426{,}8 - 1364 = 1597{,}08 - 1364 = 133{,}08$ Mgrm.

Drückt man dieses in Procenten des Gesammtverbrauchs aus, so findet man hier den Verlust $= \frac{133{,}08}{1597{,}08} \times 100 = 8{,}3\,\%$.

Aehnlich im Folgenden:

2. 4,165 Grm. Aufgelöst in absolutem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1777,6 — gefunden 1564 — Differenz = 213,6 Mgrm. = 11,9%.

3. 4,244 Grm. Aufgelöst in verdünntem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1812,3 — gefunden 1620 — Differenz = 192 Mgr. = 10,5%.

4. 4,722 Grm. Aufgelöst in 100 Ccm. Wasser: Sättigungszahl berechnet 2017,9 — gefunden 1824 — Differenz = 193 Mgrm. = 9,5%.

5. 3,922 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 10 Minuten Kochen: Sättigungszahl berechnet 1673,9 — gefunden 1524 — Differenz 149,9 Mgrm. = 8,9%.

6. 3,841 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 4 Stunden. Sättigungszahl berechnet 1639,8 — gefunden 1488 — Differenz = 151,3 Mgrm. = 9,2%.

Es zeigte sich also, dass sich im Laufe der zu einer solchen Titration nöthigen Zeit nur Differenzen ergeben, welche wohl vernachlässigt werden können, da dieselben auch wohl von einer nicht gut zu erreichenden Gleichmässigkeit des Gemisches und durch Wasseranziehung während der Wägung beeinflusst werden können.

In den obigen Versuchen ergab sich eine Differenz im Mittel von 9,7%; da aber, wenn ein Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure zusammentritt, eine Differenz von 33,3% sich ergiebt, so sind in obigem Beispiel $\frac{9{,}7 \times 100}{33{,}3} = 29{,}1\,\%$ der angewendeten Oelsäure in gesättigte Verbindungen durch Schwefelsäureaddition übergeführt.

Um nun die Bedingungen zu erforschen, unter denen diese Zahl möglichst hoch ausfällt, wurden folgende weitere Versuche gemacht.

282 Grm. Oelsäure wurden, wie angegeben, mit 141 Grm. conc. Schwefelsäure gemischt und von dem Gemisch abgewogen und titrirt.

1. 5,417 Grm. Sättigungszahl berechnet 2673,6 — gefunden 2270 — Differenz = 403,6 Mgrm. = 15,1 %. Daraus ergiebt sich, dass $\frac{15,1 \times 100}{33,3} = 45,3\,\%$ der Oelsäure in Reaction getreten sind.

2. 4,321 Grm. Sättigungszahl berechnet 2131,6 — gefunden 1824,4 — Differenz = 307,2 Mgrm. = 14,4 %, resp. wie oben daraus zu berechnen = 43,2 %.

Anstatt diese Berechnung durch Milligramme zu machen, kann man auch die bei der Sättigung von einem Gemisch erhaltene Differenz, ausgedrückt in Kubikcentimeter, theilen durch die zur Sättigung der Oelsäure nöthigen Anzahl Kubikcentimeter und erhält so direct die Procente Oelsäure, welche an Schwefelsäure gebunden sind.

Von einem Gemisch von 40,032 Grm. Oelsäure mit 31,482 Grm. Schwefelsäure wurde abgewogen:

1. 5,147 Grm. Dieselben mussten verbrauchen 14,3 Ccm. Kalilauge für Oelsäure und im Ganzen 73,47 Ccm. Gefunden wurden 63,8 Ccm. — Differenz = 9,6 und somit sind an Schwefelsäure $\frac{9,6 \times 100}{14,3} = 67\,\%$ gebunden.

2. 4,110 Grm. Verbrauch für Oelsäure 11,5 Ccm. Totalverbrauch 60,8 Ccm. Gefunden 52,8 Ccm. — Differenz = 8,0 und somit wie oben $\frac{8,0}{11,5} = 69,9\,\%$ gebunden.

Einen gleichen Einfluss, wie eine grössere Menge Schwefelsäure, übt auch die Concentration aus. Während die bisher gebrauchte Schwefelsäure technische von 66° B. war, verwendete ich für die folgenden Versuche chemisch reine von 1,841 spec. Gew.

Von einem Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurden abgewogen:

2,571 Grm. Verbrauch für Oelsäure 18,9 Ccm. Totalverbrauch 48,9 Ccm. Gefunden 33,0 Ccm. — Differenz = 15,9 und somit wie oben $\frac{15,9 \times 100}{18,9} = 84\,\%$ gebunden.

Von einem ebensolchen Gemisch wurden abgewogen:

3,402 Grm. Verbrauch für Oelsäure 24,8 Ccm., Totalverbrauch 66,77 Ccm. Gefunden 49,2 Ccm. — Differenz = 17,5 und somit wie oben $\frac{17,5 \times 100}{24,8} = 70\,\%$ gebunden.

In welcher Beziehung steht nun die Menge der mit Schwefelsäure gebundenen Oelsäure zur Menge der entstandenen gesättigten Verbindungen?

Diese Frage schien mir umso mehr von Interesse, als auch Ssabanejew angiebt, dass er in Gemischen, welche nur 20% Sulfoverbindungen enthielten, doch bis 70% Oxystearinsäure, resp. deren Anhydrid fand. Diese Angabe lässt sich nur so erklären, dass das von Ssabanejew untersuchte Gemisch bereits sehr lange gestanden hatte, denn wie aus Folgenden zu ersehen, erhielt ich bei frischen Proben eine ziemliche Uebereinstimmung.

Ein Gemisch von 142 Grm. Oelsäure, mit 25 Grm. conc. Schwefelsäure zeigte bei der Titration 47% Oelsäure gebunden als Stearinsäureschwefelsäure.

1,258 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 1,0736 Grm. Oelsäure, absorbirten 527 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{527}{900}$ = 0,525 Grm. Oelsäure. Der Rest der Oelsäure, 0,4846 Grm. = 44,7%, ist in gesättigte Verbindungen übergeführt.

Ein Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurde titrirt und zeigte 73% an Schwefelsäure gebunden.

0,6920 Grm. desselben Gemisches = 0,5134 Grm. Oelsäure absorbirten 107 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{107}{900}$ = 0,119 Grm. Oelsäure. Der Rest derselben = 0,3944 Grm., resp. 77% sind gesättigte Verbindungen geworden. Von einem Gemisch (vergl. S. 64), welches 67,0—69,9 der Oelsaure gebunden enthielt, wurden 0,692 Grm. = 0,3815 Grm. Oelsäure abgewogen. Dieselben absorbirten 65 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{65}{900}$ = 0,072 Grm. Oelsäure. Der Rest = 0,3095 Grm. = ca. 81% sind gesättigte Verbindungen.

Zur Aufklärung der erhaltenen Unterschiede an gesättigten Verbindungen in demselben Gemisch, je nachdem man dieselben aus der Säurezahl oder der Jodzahl berechnet, sei hier das Folgende angeführt: Der Unterschied zwischen beiden Zahlen wird um so grösser, je älter die untersuchten Produkte sind, da auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch viel langsamer als beim Kochen mit verdünnten Säuren, eine Spaltung der Stearinschwefelsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure eintritt.

Da durch Einwirkung der überschüssigen conc. Schwefelsäure einige später noch zu beschreibende Anhydride entstehen, so büssen obige Zahlen dadurch etwas an ihrer Genauigkeit ein. Auch könnten die selbst bei der grössten Vorsicht noch entstehenden Spuren schwefliger Säure, da sie natürlich die Jodzahl des Gemisches erhöhen, kleine Fehler veranlassen; und schliesslich sei noch daran erinnert, dass etwa entstehende Sulfosäuren wohl die Säurezahl des Gemisches nicht aber die Jodzahl verändern würden.

b. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Triglyceride.

In 50 Grm. gut abgekühltes Olivenöl wurden 25 Grm. kalte, conc. Schwefelsäure sehr langsam unter Umrühren eingetragen. Unter Beobachtung der unter a) angegebenen Vorsichtsmassregeln erhält man auch hier ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine braune, sehr zähe Masse. Dieselbe ist stark hygroskopisch und wird bei längerem Stehen an der Luft trübe.

Mit wenig Wasser gemischt und zwar nur, wenn dieses eiskalt ist, bildet sie eine schwach opalisirende Lösung; lässt man diese einige Zeit stehen, oder erwärmt man dieselbe oder verwendet man sogleich warmes Wasser, so scheidet sich ein sehr zähes, weisses, schleimiges Oel ab, welches auf der nun ebenfalls entstandenen verdünnten Schwefelsäure schwimmt.

Da die frische Masse sich auch ziemlich leicht in Petroleumäther ohne Abscheidung von Schwefelsäure löst, so scheint man es hier mit einer sehr lockeren Verbindung zu thun zu haben, welche nur in Eiswasser beständig ist. Mit mehr Wasser bildet die frische Masse eine durchsichtige Gallerte, und in sehr viel löst sie sich fast ohne Trübung auf. Durch Säuren und Salze wird das zähe, weisse Oel aus seinen Lösungen leicht wieder abgeschieden.

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von zwei Theilen Olivenöl mit einem Theil conc. Schwefelsäure wurden nach einander abgewogen:

1. 3,487 Grm. = 2,3246 Grm. Triglycerid und 1,1623 Grm. Schwefelsäure; Sättigungszahl berechnet = 52,9 Ccm., da das Triglycerid nur Spuren freier Fettsäuren enthielt. Gefunden = 43,0 Ccm. — Differenz = 9,9 Ccm.

Würden obige 2,346 Grm. Triglycerid sich mit der Schwefelsäure nach folgender Gleichung verbinden:

$$(C_{15}H_{31} - CH = CH - COO)_3C_3H_5 + 3H_2SO_4 = \left[\begin{matrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad SO_4H \end{matrix}\right]_3 C_3H_5,$$

so würde die in diesem Falle nöthige Schwefelsäure pro Gramm Triglycerid 15,2 Ccm. obiger Kalilauge sättigen, in vorliegendem Falle also 2,3246 × 15,2 = 35,33 Ccm. Da aber bei obiger Bindung die Hälfte der Schwefelsäure verschwindet, so berechnet sich in diesem Falle, dass $\frac{9,9 \times 100}{35,33 : 2}$ = ca. 56 % des Triglycerides mit Schwefelsäure in obiger Weise gebunden sind.

2. 3,743 Grm. = 2,476 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 56,57 Ccm. — gefunden = 46,4 Ccm. — Differenz = 10 1.

Daraus folgt wie oben $\frac{10,1 \times 200}{37,6}$ = ca. 54 % an Schwefelsäure gebunden.

Von einem Gemisch von 90 Thln. Olivenöl und 30 Thln. conc. Schwefelsäure, ungefähr im Molekül Triglycerid auf drei Moleküle Schwefelsäure, wurden abgewogen:

1. 2,143 Grm. = 1,6078 Grm. Triglycerid. Sättigszahl berechnet = 24,48 Ccm. — gefunden = 16,8 Ccm. — Differenz = 7,68 Ccm. Daraus ergiebt sich $\frac{200 \times 7,68}{24,4}$ = ca. 63 %.

0,708 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 0,5273 Grm. Triglycerid, absorbirten 187,9 Mgrm. Jod. Da die Jodzahl von Triolëinglycerid = 860,1 ist, so enthält obige Menge $\frac{187,9}{860,1}$ = 0,2179 Grm. Triglycerid als ungesättigte Verbindung; der Rest, 0,3094 Grm. = ca. 59 % sind durch Schwefelsäure in gesättigte Verbindungen übergegangen.

2. 4,299 Grm. = 3,2243 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 48,5 Ccm. — gefunden 34,5 — Differenz = 14,0 Ccm. Daraus ergiebt sich wie 1) $\frac{2 \times 14 \times 100}{49,0}$ = ca. 57 %

1,1960 Grm. = 0,897 Grm. Triglycerid absorbirten 318,5 Mgrm. Jod und enthielten $\frac{318,5}{860,1}$ = 0,37 Grm. Triolëinglycerid; der Rest, 0,527 Grm. = 58,7 %, sind gesättigte Verbindungen geworden.

Aus den angeführten Zahlen geht zur Genüge hervor, dass auch hier wie bei der Oelsäure die Menge der gesättigten Verbindungen mit der Menge der durch Schwefelsäureaufnahme entstandenen ziemlich gut übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung bleibt bestehen, wenn die Schwefelsäure mit der Oelsäure des Triglycerides nach folgender Gleichung verbunden ist:

$$2(C_{14}H_{31}-CH=CH-COO)_3C_3H_5 + 3H_2SO_4 = \begin{bmatrix} C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad SO_4 \\ C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \end{bmatrix}_3 (C_3H_5)_2,$$

d. h. wenn neutrale Stearinschwefelsäureäther entstehen. Um hierin eine Entscheidung zu treffen, wurden folgende Versuche angestellt:

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von einem Molekül Trioleïnglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurden in einen zur Hälfte mit conc. Glaubersalzlösung gefüllten Scheidetrichter 4,9410 Grm. abgewogen, dann wurde gut durchgeschüttelt, Aether zugefügt und nach einigem Stehen die Glaubersalzlösung abgelassen. Dieses würde mehrere Male wiederholt und nun sowohl die Glaubersalzlösung als die ätherische Lösung titrirt.

Die abgewogene Menge = 3,7057 Grm. Triglycerid und 1.2353 Grm. Schwefelsäure hatte eine Sättigungszahl berechnet = 56,45 Ccm. Gefunden wurden:

a) in der Glaubersalzlösung 39,2 Ccm.,

b) in der Aetherlösung nur 2.1 Ccm., so dass die Differenz 15,15 Ccm. beträgt, welche Anzahl Kubikcentimeter einer Menge Schwefelsäure von 0,33 Grm. entsprechen, die eine Bindung so eingegangen wie oben angedeutet, d. h. dass dabei neutrale Produkte entstehen.

Von einem Gemisch von 22 Thln. Olivenöl mit 8 Thln. conc. Schwefelsäure wurden 2,076 Grm. abgewogen und in derselben Weise, wie soeben beschrieben, behandelt.

Sättigungszahl berechnet 597,3 Mgrm. — gefunden 476 Mgrm. in der Glaubersalzlösung, 18 Mgrm. im Aether, somit 103,8 Mgrm. Differenz; da aber bei doppelter Bindung der Schwefelsäure für das in 2,076 Grm. enthaltene Triglycerid 144,6 Mgrm. zur Sättigung nöthig wären, so sind in diesem Falle $\frac{103,8 \times 100}{144,6}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden

Von obigem Gemisch wurden abgewogen:

0,704 Grm = 0,5161 Grm. Triglycerid; dieselben absorbirten 115,8 Mgrm. Jod, enthielten also $\frac{115,8}{860,1}$ = 0,1345 Grm. Trioleïnglycerid; der Rest = 0,8816 Grm. = ca. 74 % ist gesättigte Verbindung geworden. Der sich hierbei ergebende Unterschied von 74 — 71 = 3 % dürfte darin zu suchen sein, dass eine Menge Schwefelsäure äquivalent 18 Mgrm. KOH, welche zur Sättigung der ätherischen Lösung gebraucht wurden, als Stearinschwefelsäureglycerinäther noch in Rechnung zu stellen wäre.

Die bei den zuletzt angestellten Versuchen erhaltenen Glaubersalzlösungen wurden in stark alkalischer Lösung mit mit Kaliumhypermanganat[1]) nach der Methode von Benedict und Zsigmondy oxydirt und die Abwesenheit von Oxalsäure, d. h. von Glycerin dadurch bewiesen, entgegen den Angaben von Müller-Jacobs[2]) und A. Gohl[3]), welche leider keine Angaben über das Alter der untersuchten Produkte machen. Dass die auf Seite 56 erwähnte zweite Formel von Müller-Jacobs daher sehr unwahrscheinlich ist, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Ein Gleiches gilt von der auf Seite 57 erwähnten Gleichung von Liechti und Suida, da bei dieser die rechte Seite der Gleichung trotz einer Bindung von Schwefelsäure mehr Säurehydroxylgruppen enthält als die linke, d. h. dass das Gemisch eine höhere Säurezahl haben müsste, als die Summe der Bestandtheile, eine Thatsache, die allen in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen widerspricht. Wenn nun die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Trioleïnglyceride in der Hauptsache, wie gezeigt, so verläuft, dass dabei neben kleinen Mengen Stearinschwefelsäureglycerinäther (dessen Formel

$$(C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\underset{SO_4H}{|}}{CH} - COO)_3C_3H_5,$$

ist) unangegriffenes Triglycerid bleibt, und die grössere Menge des letzteren in den neutralen Stearinschwefelsäureglycerinäther übergeht, so musste diese Verbindung eine Verseifung

[1]) Chemiker Zeitung 9, 975.
[2]) Dingl. Journ. 251, 254.
[3]) J.B. Wagner 1884, S. 1121.

in zweierlei Richtung gestatten, nämlich erstens die des leichter zersetzbaren neutralen Stearinschwefelsäureäthers und dann die des Glycerinäthers.

Um hierüber einiges Nähere zu erfahren, verfuhr ich folgendermassen.

Von einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von 47 Grm. Triglycerid mit 9 Grm. conc. Schwefelsäure wurden 2,3735 Grm. abgewogen und sofort in alkoholischer Lösung, die gut abgekühlt wurde, titrirt. Dabei ergab sich die Sättigungszahl berechnet = 21,47 Ccm. — gefunden = 10,2 Ccm. — Differenz = 11,27 Ccm. Die hierbei erhaltene rothe Lösung — als Indicator wurde Phenolphtalein gebraucht — verlor bald ihre Farbe, und erst nach weiterem Zufügen von 6,1 Ccm. im Verlaufe von ungefähr 8 Stunden blieb dieselbe bestehen.

Es scheint somit, dass der zunächst entstandene neutrale Ester sich langsam in den sauren Ester und Oxystearinsäure zersetzt, da von den 11,27 Ccm., die gebunden waren, ungefähr die Hälfte im Laufe einiger Stunden frei wird.

Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, wurden von einem Gemische von 88,4 Grm. Triglycerid mit 35 Grm. conc. Schwefelsäure abgewogen:

1. 0,8150 Grm., enthaltend 0,584 Grm. Triglycerid. Dieselben absorbirten 151,8 Mgrm. Jod, entsprechend 0,176 Grm. Triglycerid; der Rest = 0,408 Grm. war in gesättigte Verbindungen übergeführt, deren Menge = $\frac{0.408 \times 100}{0,584}$ = ca. 70%.

2. 3,581 Grm., enthaltend 2,4638 Grm. Triglycerid und 1,1172 Grm. conc. Schwefelsäure. Sättigungszahl berechnet = 64,33 Ccm. — gefunden = 41,3 Ccm. — Differenz = 23,0 Ccm. Daraus berechnet sich die Menge des an Schwefelsäure gebundenen Triglycerides zu $\frac{2 \times 23,0 \times 100}{64,3}$ = ca. 71,6%.

3. 2,558 Grm. = 1,8328 Grm. Triglycerid. Daraus berechnet sich die Verseifungszahl des Triglycerides = 348,2, die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 882 Mgrm., die totale Sättigungszahl = 1230,2 Mgrm.

Obige 2,558 Grm. wurden nach dreistündigem Stehen titrirt und verbrauchten 631,37 Mgrm. KOH; beim darauf folgenden Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali wurden weitere 373,12 Mgrm. gebunden, im Ganzen 1004,99 Mgrm., so dass die Differenz = 225,01 ist.

Mit Zugrundelegung einer Mittelzahl aus 1) und 2; also $= \frac{70 + 71,6}{2} = 70,8$ müssten bei Bildung des neutralen Schwefelsäureäthers in diesem Falle $70,8 \times \frac{2 \times 348,2}{100} = 493,05$ Mgrm. verschwunden sein. Welche Zahl zu der nach dem Kochen mit alkoholischem Kali gefundenen im Verhältniss wie 2:1 steht, und daraus lässt sich schliessen, dass dabei eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2 + 3\,KOH$$

$$= \left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4K \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2.$$

Dass diese Zersetzung auch schon beim Stehen eintritt, zeigt sich darin, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali nur 373,12 — 348,2 = 24,92 Mgr. für entstehende Stearinschwefelsäure noch gebunden werden konnten; die andere Menge war bereits während des dreistündigen Stehens entstanden. Dasselbe folgt aus:

4. 1,8300 Grm. = 1,3312 Grm. Triglycerid. Berechnet wurde die Verseifungszahl des Triglycerides = 249,13 Mgrm., die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 604,4 Mgrm., im Ganzen = 853,53 Mgrm. Nach sechsstündigem Stehen wurden gebraucht in der Kälte 433,12 Mgrm., beim Kochen 255,0 Mgrm., im Ganzen = 688,12 Mgrm., somit die Differenz = 165,41 Mgrm. Aehnlich wie unter 3) ergiebt sich hier 352,7 Mgrm., ebenfalls fast das Doppelte des gefundenen Unterschiedes.

Die Differenz zwischen der Menge Kali, nöthig zur Zersetzung der vorhandenen Triglyceride und der beim Kochen gebundenen Menge hier = 255,0 — 249,13 = 5,87 Mgrm., diente also zur Zersetzung der nur kleinen Menge noch nicht zersetzten neutralen Schwefelsäureesters.

Es sei hier noch angeführt, dass die Zersetzung des letzteren durch wässrige Kalilauge nur sehr langsam vor

sich geht, dass sich aus frischen Gemischen dabei zunächst ein weisses, schleimiges Oel abscheidet, dessen Menge mit dem längeren Stehen der zur Zersetzung verwendeten Massen abnimmt, eine Thatsache, die sich dadurch erklärt, dass der Glycerinäther des neutralen Esters wohl in Wasser, nicht aber in einer Kaliumsulfatlösung löslich ist, während die Kalisalze des sauren Esters wohl aufgelöst werden bei Gegenwart von Salzen.

Dass aber auch, und namentlich bei längerem Stehen, mit conc. Säure eine Spaltung in Glycerin und substituirte Fettsäuren stattfindet, dürfte aus folgenden Versuchen wohl klar werden:

Von einem Gemisch von 88 Thln. Olivenöl mit 32 Thln. conc. Schwefelsäure wurden in längeren Zwischenräumen abgewogene Mengen in der Kälte und dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses untersucht und dabei gefunden:

1. 2,076 Grm., deren Sättigungszahl sich zu 597,88 Mgrm. berechnet, wurden wie auf S. 68 angegeben, sofort mit conc. Glaubersalzlösung unter Hinzufügung von Aether ausgewaschen, und dann beide Lösungen titrirt. Die erste gebrauchte 467,0 Mgrm., die zweite 18 Mgrm., so dass sich eine Differenz = 597,88 — (467 + 18) = 102,88 ergiebt. Da auch hier in der Hauptsache eine doppelte Bindung der Schwefelsäure angenommen werden muss, so berechnet sich, dass $\frac{102{,}88 \times 200}{289{,}2}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden sind.

In bekannter Weise wurde die Menge der gesättigten Verbindungen durch die Jodzahl bestimmt und dabei 73,2 % gefunden.

2. 2,757 Grm., deren Sättigungszahl = 794,01 Mgrm. war, gebrauchten 370,0 Mgrm., so dass die Differenz = 124,01 wird. Daraus berechnet sich wie oben $\frac{124{,}01 \times 200}{384{,}0}$ = ca. 64 %, welche mit Schwefelsäure verbunden sind, d. h. da diese Titration nach drei Stunden ausgeführt wurde, dass in dieser Zeit 71 — 64 = 7 % sich bereits zersetzt hatten.

3. 2,692 Grm., mit einer Sättigungszahl = 775 Mgr., titrirten nach 24 Stunden 750 Mgrm., und man müsste also annehmen, dass nun fast alle Schwefelsäure wieder frei geworden. Zersetzt man nun aber eine solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Hinzufügung von Glaubersalz, so scheidet sich ein Oel ab, welches noch viel Schwefel enthält und auch fast wasserlöslich ist.

Es mussten also obige 750 Mgrm. nicht nur zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure gebraucht worden sein, sondern sie hatten zum grossen Theil auch zur Sättigung derjenigen Fettsäuren gedient, welche durch theilweise Zersetzung der vorhandenen Triglyceride entstanden waren. Im Folgenden gebe ich die Zahlen dafür:

4. 3,500 Grm., mit einer Sättigungszahl = 1008,0 Mgrm., gebrauchten in der Kälte 1050 Mgrm. und bei darauf folgendem Kochen 281,25 Mgrm.

Da zur Zersetzung des in obiger Menge enthaltenen Triglycerides 487,55 Mgrm. nöthig sind, so sind noch $\frac{281,25 \times 100}{487,55} = 57\,\%$ unzersetzt. Der Rest, entsprechend 206,3 Mgrm., ist als Fettsäure in 1050 Mgrm. bereits mittitrirt, so dass zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure wirklich nur 1050 — 206,3 = 843,7 Mgrm. gebraucht worden sind. Aus der sich nun ergebenden Differenz von 1008 — 843,7 = 164,3 Mgrm. berechnet sich nun, dass bei einfacher Bindung noch $\frac{164,3}{487,55} = 33\,\%$ Triglycerid an Schwefelsäure gebunden sind.

Während also das Triglycerid fast zur Hälfte bereits zersetzt war, ist die Stearinschwefelsäure, deren Menge sich aus 1) zu 35,5 % berechnet, noch fast unzersetzt geblieben. Durch längeres Stehen, schneller aber durch directe Verseifung mit Kalilauge erzielte ich wohl eine vollständige Zersetzung der Triglyceride, aber selbst nach dreimal achtstündigem Kochen, entgegen der Angabe von Liechti und Suida, keine schwefelfreien Produkte. Die durch Salzsäure aus den Kaliverbindungen abgeschiedene Masse ist vielmehr, wie aus dem Angeführten hervorgeht, ein Gemisch von Oelsäure mit Oxystearinsäure und Stearinschwefelsäure, sie hat einen Schmelzpunkt von 50°—58°, reagirt stark sauer, löst sich in Alkalien zu schäumenden Flüssigkeiten und bildet feste und zähe Salze der Metalle und Erden, welche leicht in Aether löslich sind. Dass Liechti und Suida aus dem zur Reinigung dargestellten Kupfersalz durch Digeriren mit Salzsäure eine schwefelfreie Masse erhielten, ist bei der Zersetzbarkeit der Stearinschwefelsäure leicht zu begreifen, aber ebenso deutlich ist es, dass das von Liechti und Suida Oxyölsäure genannte Produkt ein Gemisch von Oel-

säure mit Oxystearinsäure war, denn schon durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt ich Krystalle von 70°—71° Schmelzpunkt. Auch die von Liechti und Suida (vergl. S. 57) beschriebene Verbindung von der Formel $C_{93}H_{92}O_{12}S$ scheint als ein Gemisch von unzersetztem Trioleïnglycerid und der folgenden Verbindung aufzufassen zu sein:

$$\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4H \\ C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}\right]_3 C_3H_5$$

und es erklären sich dann alle der vermuthlichen Verbindung zugeschriebene Eigenschaften und deren Zersetzung durch Alkalien und Säuren.

Nachdem nun in dem bisher Mitgetheilten in der Hauptsache von dem Verlauf des Processes im Allgemeinen die Rede gewesen, nachdem dabei gezeigt wurde, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure vorwiegend saure Ester, hingegen bei derjenigen auf Triglyceride neutrale Ester entstehen, welche sich später in saure zersetzen, erübrigt es nun noch, die Constitution derselben genauer zu ermitteln.

α-Stearinschwefelsäure,

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad SO_4H. \end{array}$$

Man erhält dieselbe, indem man ein frisch bereitetes Gemisch von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure mit eiskalter Glaubersalzlösung von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, das so erhaltene Produkt in Aether auflöst und nun diese Lösung mit reinem Wasser ausschüttelt. Es geht dann neben der α-Stearinschwefelsäure auch stets Oelsäure mit in Lösung und, um diese zu entfernen, empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Eine auf ihren Gehalt an Oelsäure durch Bestimmung der Jodzahl untersuchte Probe wurde soweit neutralirt, dass die gesammte Stearinschwefelsäure und nur ein kleiner Theil der Oelsäure gebunden war, dann wurde mit Aether aus-

geschüttelt, und die wässrige Lösung nun mit einem Ueberschuss von Chlornatrium versetzt. Dadurch wurden kleine Mengen Aether und etwas noch gelöste Oelsäureseife abgeschieden, während die nun bleibende Lösung eines Salzes der Stearinschwefelsäure ölsäurefrei war. Wurde diese nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen, so erhielt man durch Verdampfen desselben eine braune zähe Flüssigkeit, welche löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in verdünnten Säuren und Salzlösungen war.

Ihre Lösung in Wasser reagirt sehr stark sauer, und beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Kochsalzlösung wird von der Aetherlösung unter Entstehen eines Natriumsalzes Natrium aufgenommen, ein Grund, warum im Obigen an Stelle der Kochsalzlösung Glaubersalzlösung gebraucht wurde. Beim Stehen mit Wasser, schneller mit nicht zu verdünnten Säuren und namentlich beim Kochen wird sie zersetzt, aber nicht wie man annehmen sollte, in α-Oxystearinsäure allein, sondern die Zersetzung geht sofort weiter, und es entsteht unter Wasserabspaltung aus der letzteren ein Anhydrid.

Lässt man α-Stearinschwefelsäure möglichst wasserfrei längere Zeit stehen, so dokumentirt sich die doch noch eintretende Zersetzung in der Abscheidung deutlicher, weisser Krystalle, die sich als α-Oxystearinsäure erwiesen.

Wurde ein von überschüssiger Schwefelsäure befreites Gemisch in Wasser gelöst und dann mit Magnesia neutralisirt, so erhielt man auch hier eine fast ölsäurefreie Lösung des Magnesiumsalzes neben Magnesiaölsäureseife und, wie es scheint, basischen Salzen der α-Stearinschwefelsäure. Wurde die Lösung des Magnesiumsalzes wie oben durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Aether aufgenommen, so erhielt man dasselbe Produkt wie oben.

Es braucht kaum angeführt zu werden, dass auch aus dem Produkt der Einwirkung auf Triglyceride nach Verseifen mit Kalilauge, Zersetzen mit Salzsäure und Behandeln der Masse mit Aether und Wasser, oder mit Magnesia Salze

der α-Stearinschwefelsäure erhalten werden konnten, doch gab dieser Weg, wie auch leicht erklärlich, stets viel geringere Mengen.

Da die in oben beschriebener Weise hergestellte braune, zähe Flüssigkeit bei den vorgenommenen Untersuchungen niemals Jod absorbirte, so kann dieselbe niemals als eine Oelsäureverbindung betrachtet werden. Um nun noch zwischen den folgenden beiden Formeln, deren erste von Ssabanejew, zu entscheiden (vergl. auch S. 58):

$$C_{15}H_{31} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH} - COOH$$

und

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\underset{SO_4H}{|}}{CH} - COOH$$

wurden in einer Silberschale verschiedene Proben sowohl mit der vierfachen Menge Kali — als auch Natron, ja selbst Kali unter Zufügung von Aetzkalk verschmolzen.

Bei keinem der angestellten siebzehn Versuche wurde auch nur eine Spur von schwefliger Säure gefunden, obgleich die Schmelzen auch bis zu sehr hohen Temperaturen gemacht wurden. Die durch Salzsäure aus denselben abgeschiedenen Fettsäuren enthielten neben leicht daraus darstellbarer α-Oxystearinsäure wechselnde Mengen noch unzersetzter α-Stearinschwefelsäure, doch wollte die Darstellung, resp. Isolirung einer Dioxysäure mir nicht gelingen (vergl. S. 58). Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass man es hier nicht mit einer Oxysulfonsäure, sondern mit einer Stearinschwefelsäure zu thun hat, welche Ansicht aus den Analysen der Salze hervorgeht.

Von einer Elementaranalyse der in oben beschriebener Weise dargestellten reinen Säure wurde abgesehen, da diese selbst nach langem Stehen im Exsiccator immer noch Mengen Wasser enthielt, welche die Richtigkeit der Elementaranalyse in Frage stellen. Dieses ging daraus hervor, dass bei vielen ausgeführten Schwefelbestimmungen, und zwar durch Verpuffen mit Salpeter und Soda und Fällen der

entstandenen Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbarium, folgende Zahlen erhalten wurden:

Gefunden im Min.: 57,9% $BaSO_4$, im Max.: 60,2% $BaSO_4$, während die Rechnung 8,42% Schwefel, entsprechend 61,31% $BaSO_4$ ergiebt, der Maximalgehalt an reiner Säure betrug also 98,52%.

Auch durch Titration der reinen Säure ergab sich dies; dieselbe gebrauchte pro Gramm 292,4 Mgrm., daher ergiebt sich das Molekulargewicht $= \frac{56000}{292,4} = 191,7$, resp., da die Säure, wie aus der folgenden Beschreibung einiger Salze hervorgeht, zweibasisch ist, $2 \times 191,7 = 383,4$. Da das berechnete Molekulargewicht 380, so muss die angewendete Substanz neutrale Stoffe enthalten, in diesem Falle Wasser.

α-Stearinschwefelsaures Kalium.

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4K}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOK$$

Fügt man zu einer wässrigen Lösung reiner Säure, welche mit etwas Phenolphtaleïn versetzt war, langsam verdünnte Kalilauge, so tritt je nach der Verdünnung die Rothfärbung früher oder später ein; niemals aber erhielt man in diesem Falle neutrale Lösungen, da, wie es scheint, zunächst das Schwefelsäurehydroxyl gebunden, und da die durch Sättigung des Fettsäurehydroxyls entstehenden Salze, wie die meisten Seifen, alkalische Reaction zeigen.

Um also das Kalisalz rein zu erhalten, wurde eine alkoholisch-ätherische Lösung der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat längere Zeit geschüttelt, durch Abfiltriren vom ungebundenen Carbonat getrennt, und gab dann durch Abdampfen das Kaliumsalz als eine hellbraune, schmierige Seife, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus keinem der Lösungsmittel konnte es in Krystallen erhalten werden. Handelte es sich um die Darstellung einer neutralen, wässrigen Lösung behufs Darstellung anderer Salze, so versetzte ich die wässrige Lösung mit Quecksilberchloridlösung und dann bis zum Entstehen einer deutlichen Trübung mit Kalilauge. Durch Filtration erhielt man eine Lösung, welche im Folgenden zur Darstellung der Salze gebraucht wurde.

Zwei Proben des bei 125° längere Zeit getrockneten Kalisalzes wurden durch langsames Abrauchen mit conc. Schwefelsäure untersucht und ergaben:

I. Angewendet 0,7649 Grm.; gefunden 0,2853 Grm. K_2SO_4 = 37,29%.

II. Angewendet 0,5723 Grm.; gefunden 0,2164 Grm. K_2SO_4 = 37,81%. Berechnet für $C_{18}H_{34}SO_6K_2$ = 38,16%.

Da diese Zahlen, vielleicht wegen geringen Wassergehaltes, nicht gut stimmten, wurden von der Lösung eines neutralen Kalisalzes je 20 Ccm. abgemessen. In I wurde der Kaliumgehalt wie oben bestimmt und dabei 0,3642 Grm. K_2SO_4 gefunden. II wurde mit Soda zur Trockne gebracht, und durch Schmelzen mit Salpeter und Ausfällen mit Chlorbarium die Schwefelsäure bestimmt. Gefunden wurden 0,4825 Grm. $BaSO_4$. Wir bekommen dann $K_2 : SO_3 = \frac{0,3642}{174} : \frac{0,4825}{233}$ = 2093 : 2071, d. h. das Kalisalz hat wirklich die Zusammensetzung wie oben angegeben.

α-Stearinschwefelsaures Natrium.

Die Darstellung des Natriumsalzes geschieht, wie die des Kaliumsalzes. Auch bildet dasselbe eine Seife, welche aber im Gegensatz zur Kaliumverbindung nach einiger Zeit durch Ausscheidung sehr feiner Kryställchen trübe wird. Auch hier wurde das Verhältniss von Natrium zur Schwefelsäure aus einer Lösung bestimmt und dabei gefunden:

in I. 0,2563 Grm. Na_2SO_4; in II. 0,4180 Grm. $BaSO_4$, so dass $Na_2 : SO_3 = \frac{0,2563}{142} : \frac{0,4180}{233} = 1805 : 1794$,

d. h. es kommt dem Natriumsalz folgende Formel zu:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4Na) - COONa$$

und hat dasselbe auch dem Kaliumsalz ähnliche Eigenschaften.

α-Stearinschwefelsaures Ammonium.

Dasselbe bildet ebenfalls eine Seife mit ähnlichen Eigenschaften wie das Kalium- und Natriumsalz.

Es sei hervorgehoben, dass wegen einer beim Kochen der neutralen Lösung eintretenden Zersetzung unter Ammo-

niakabspaltung von einer Analyse abgesehen wurde, doch kommt ihm vermuthlich die Formel zu:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4(NH_4)}{\overset{|}{CH}}-COO(NH_4)$$

α-Stearinschwefelsaures Barium.

Versetzt man eine vollkommen neutrale Lösung eines Alkalisalzes mit Chlorbariumlösung, so erhält man einen pulvrigen, weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird. Derselbe ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse des bei 125° getrockneten Pulvers, welches bei dieser Temperatur sich zusammenballt, ergab folgende Zahlen durch Abrauchen mit H_2SO_4:

Angewendet 0,8030 Grm. Gefunden 0,3595 Grm. $BaSO_4$ = 44,7%. Berechnet für $C_{15}H_{31}CH_2\underset{\displaystyle SO_4-Ba}{\overset{|}{C}}HCO_2$ 45,24% $BaSO_4$,

so dass man es hier mit dem neutralen Bariumsalze zu thun hat.

Kocht man dieses einige Zeit mit verdünnter Essigsäure, so verwandelt es sich in eine zähe Masse, während die Essigsäure Barium aufgenommen hat. Das so erhaltene Salz war leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich aber in Wasser. Da es beim Trocknen schon unter 100° zersetzt wird, so wurde eine beliebige, gut durch Kneten mit Wasser ausgewaschene Menge durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Bestimmen des Bariums und der Schwefelsäure untersucht. Es gaben 1,4736 Grm. erstens als nach dem Ansäuern der Schmelze unlösliches Bariumsulfat 0,3720 Grm. und zweitens als durch Chlorbarium fällbare Schwefelsäure 0,3792 Grm. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass man es hier mit einem sauren Salze zu thun hat, welchem, da Barium zu Schwefelsäure wie 1:2, die Formel zukommt:

$$\left[C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4-}{\overset{|}{CH}}-COOH\right]_2Ba.$$

Es geht wohl daraus hervor, dass die neutralen Salze auch eine doppelte Formel haben, da durch Essigsäure nur die Carboxylgruppe zurückgebildet wird, wie folgt:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO-Ba-COO-CH-CH_2-C_{15}H_{31}$$
$$\qquad\qquad\quad SO_4 \qquad\qquad\quad Ba \qquad\qquad\quad SO_4$$

Alle Versuche basische Salze herzustellen schlugen fehl, sowohl in ammoniakalischer Lösung als durch Anwendung überschüssigen Bariumhydroxydes. Auch gelang mir die Darstellung eines löslichen Bariumsalzes in keiner Weise. Ob Ssabanejew, welcher ein solches erwähnt, darunter Lösungen von Doppelsalzen versteht, welche man erhält, indem man zu einer neutralen Alkalisalzlösung eine Bariumlösung so lange hinzufügt, als der anfangs entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst, konnte ich nicht entscheiden, ebensowenig wie es mir gelingen wollte, zwischen der Menge verbrauchter Bariumlösung und der Menge des angewendeten Alkalisalzes irgend ein festes Verhältniss festzustellen, so dass man hier wie auch bei ähnlichen Erscheinungen der Kupfersalze nicht von Doppelsalzen sprechen kann.

α-Stearinschwefelsaures Kupfer.

Fällt man eine Lösung des Magnesiumsalzes, dessen Darstellung S. 75 beschrieben, nach dem Aufkochen und Abfiltriren der sich ausscheidenden basischen Salze mit Kupferacetat, so erhält man einen blassgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sowohl beim Trocknen durch Wärme als auch unter dem Exsiccator in eine grüne, durchscheinende, hornähnliche Masse mit sehr verschiedenem Wassergehalte übergeht. Aus diesem Grunde wurde auch hier bei einer längere Zeit getrockneten Probe das Verhältniss zwischen Kupfer und Schwefelsäure festgestellt und zwar ebenfalls wie oben ausgeführt.

Angewendet 0,4570 Grm. Gefunden 0,1321 Grm. CuO und 0,1682 Grm. $BaSO_4$, so dass $Cu : SO_3 = \frac{0,1321}{79,5} : \frac{0,1682}{233} = 1,66 : 0,72$.

Man hat es hier also mit einem basischen Salze zu thun, dem vielleicht die Formel:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COOCu-OH$$
$$\qquad\qquad\quad SO_4-Cu-OH$$

zukommt, doch scheint es, als ob obiges Salz auch noch Spuren Kupferhydroxyd enthält, wodurch das Verhältniss 1 : 2 etwas verändert wird.

Fällt man aber eine neutrale Alkalilösung mit Kupfersulfat, so erhält man einen grünen, wasserhaltigen Syrup, der wie oben untersucht, folgende Zahlen ergab:

1,2415 Grm. gaben 0,2074 Grm. CuO und 0,5954 Grm. $BaSO_4$, d. h. $Cu : SO_3 = \frac{0,2074}{79,5} : \frac{0,5954}{233} = 2,608 : 2,55$.

Das untersuchte Salz ist ein neutrales, dem die folgende Formel zukommt:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH(SO_4-Cu)-COO-Cu-COO-CH(SO_4-Cu)-CH_2-C_{15}H_{31}$$

Durch Behandeln dieses Salzes mit wenig verdünnter Essigsäure löst es sich auf, wahrscheinlich unter Entstehen eines Salzes von der Formel:

$$\left[C_{15}H_{31}-CH_2\,CH(SO_4-)-COOH\right]_2\,Cu.$$

Die Darstellung dieses Salzes in analysirbarer Form gelang mir nicht.

Es sei nun noch angeführt, dass das Silbersalz ein sehr gelatinöses, das Zinksalz ein gelbliches und das Eisensalz ein braunes Oel bilden.

α-Oxystearinsäure.

Man erhält dieselbe durch Zersetzung der α-Stearinschwefelsäure oder eines ihrer Salze durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren. In diesem Falle ist sie nie rein, sondern stets mit einem in Alkohol schwer löslichen Anhydrid gemischt, von dem man sie durch wiederholtes Umkrystallisiren befreien muss.

Leichter erhält man sie rein aus dem auf S. 73 erwähnten Gemisch von 50°—58° Schmelzpunkt, indem man dieses aus Aether krystallisiren lässt, und die erhaltenen Krystalle bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Es sei an dieser Stelle angeführt, dass die durch Zer-

setzung von Stearinschwefelsäure erhaltene Masse, obschon die angewendete Substanz kein Jod absorbirte, doch eine Jodzahl bis 42,1 im Maximum hatte. Auch erhielt ich feste, ölsäurefreie Fettsäuregemische von 71°—73° Schmelzpunkt, in welchen bei längerem Erhitzen auf 200° ebenfalls Oelsäure wiedergebildet wurde. Beide Thatsachen deuten darauf hin, dass in der ursprünglichen Stearinschwefelsäure neben grossen Mengen α-Verbindung sich auch kleine Mengen β-Stearinschwefelsäure vorfinden, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in β-Oxystearinsäure, resp. in Oelsäure zerfallen. Die Reindarstellung der β-Verbindung gelang nicht.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene α-Oxystearinsäure bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 81°—81,5°. Dieselben lösen sich in Alkohol und leicht in Aether.

Die Elementaranalyse[1]) ergab für 0,3303 Grm. Substanz 0,3573 Grm. H_2O = 0,0397 Grm. H = 12,019% und 0,8710 Grm. CO_2 = 0,2375 Grm. C = 71,9%.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:	Gefunden:
C = 72,0%	71,9%
H = 12,0%	12,019%.

Mit den Alkalien bildet die α-Oxystearinsäure harte Seifen und aus diesen wurden die folgenden Salze dargestellt.

α-Oxystearinsaures Calcium.

Aus einer neutralen Kaliumsalzlösung durch Fällen mit Chlorcalcium, Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren des erhaltenen weissen Pulvers in einem Extractionsapparat mit Alkohol wurden kleine Krystalle erhalten.

0,424 Grm. derselben gaben beim starken Glühen 0,0379 Grm. CaO = 8,93%. Berechnet 8,77% CaO für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Ca.$$

α-Oxystearinsaures Kupfer.

In ähnlicher Weise wie oben dargestellt, bildet dasselbe ein grünes Pulver, von dem 0,7453 Grm. nach dem Glühen

---

[1]) Herr Prof. Hoogewerf zu Delft hatte die Freundlichkeit, dieselbe auszuführen.

und Abrauchen mit etwas Salpetersäure 0,1003 Grm. CuO = 13,45% ergaben. Berechnet 12,01% für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Cu.$$

α-Oxystearinsaures Blei.

Bildet, wie oben dargestellt, ein weisses, zähes Pulver.

0,4274 Grm. desselben ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1621 Grm. $PbSO_4$ = 37,9%. Berechnet 37,64% für

$$[C_{15}H_{31} - CH - CH(OH) - COO]_2Pb.$$

Um nun zu zeigen, dass man es wirklich mit einer α-Verbindung zu thun hatte, wurden 50 Grm. reiner Oxystearinsäure in einem Trockenkasten ungefähr 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die Krystalle waren in einen mit wenig feinen Kryställchen durchsetzten braunen Syrup verwandelt worden, dessen Säurezahl von 186,6 auf 71,3 gefallen war.

Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol, besser aber durch genaues Neutralisiren der noch vorhandenen Säure und Ausschütteln der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung mit Petroleumäther, erhielt man eine zähe, braune Masse, welche neutral reagirte. Es war also ein Anhydrid entstanden und zwar dasselbe, welches auf S. 81 erwähnt wurde. Von einer Elementaranalyse wurde wegen Mangel eines Kennzeichens der Reinheit der syrupähnlichen Masse abgesehen.

Beim Stehen mit wässrigen Alkalien nimmt, wie es scheint, die braune Masse Wasser auf und geht in eine nun auch Salze bildende Säure über. Von diesen Salzlösungen wurde zu verschiedenen Zeiten ein Calciumsalz dargestellt, dessen Gehalt allmählich zunahm, ohne jedoch weder im Anfang noch nach mehreren Tagen genau auf eine einfache Formel zu passen.

Kocht man aber das Anhydrid mit Kalilauge längere Zeit, so lässt sich aus der Seifenlösung leicht eine Fettsäure von 79°—80° Schmelzpunkt abscheiden.

Aus diesen Thatsachen geht zur Genüge hervor, dass die untersuchte Oxystearinsäure eine α-Verbindung ist, welche unter Wasserabspaltung leicht in die Säure

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COOH$$
$$C_{15}H_{31}CH_2-CH\,COO$$
$$\quad\quad\quad

dung war ein inneres Anhydrid und es kommt ihr folgende Formel zu:

$$C_{14}H_{29} - CH - CH_2 - CH_2$$
$$\quad\quad\quad\quad O - - - - CO$$

Um diese noch mehr zu unterstützen, wurden aus einer durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kalilauge in der Siedehitze erhaltenen Lösung durch Fällen mit einer Calciumlösung, resp. einer Bleilösung folgende Salze dargestellt.

γ-Oxystearinsaures Calcium.

Durch Umkrystallisiren des durch Fällung erhaltenen Produktes aus kochendem Alkohol in einem Extractionsapparat wurden feine Krystalle erhalten.

0,8243 Grm. dieser Substanz ergaben beim starken Glühen 0,0742 Grm. = 9,00% CaO. — Berechn. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca$ = 8,77% CaO.

γ-Oxystearinsaures Blei.

Dasselbe bildete, wie oben umkrystallirt, gelbliche Flocken.

Durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure ergaben 0,7462 Grm. 0,2852 Grm. = 38,22% $PbSO_4$. Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Pb$ = 37,64% $PbSO_4$.

Aus der Analyse der Salze ergiebt sich, dass das Anhydrid sich unter Wasseraufnahme in Alkalien zu oxystearinsauren Salzen auflöst.

Zersetzt man solche Auflösungen, resp. solche Salze durch Säuren, so scheidet sich nicht, wie man vermuthen sollte, die Säure als solche ab, sondern man erhält sofort das ursprüngliche Anhydrid, weshalb man nothgedrungen obige Salze als γ-Verbindungen und das Anhydrid als Lacton der γ-Oxystearinsäure auffassen muss. Ueber die Entstehung desselben kann bisher noch nichts Näheres mitgetheilt werden.

Schwieriger, wenn nicht gar unmöglich, war die Reindarstellung derjenigen Produkte, welche durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Triolefinglyceride entstanden. Aus einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von einem Molekül Triglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurde, wie auf S. 68 angegeben, eine von überschüssiger Schwefelsäure freie ätherische Lösung der entstandenen

Produkte hergestellt und nun versucht, durch Ausschütteln mit Wasser denselben eine wasserlösliche Verbindung zu entziehen, ähnlich wie bei der Oelsäure angegeben. War das Gemisch frisch bereitet, so erhielt man eine Emulsion, welche sich bei tagelangem Stehen nicht schied, sondern durchsichtig, gallertähnlich blieb. Benutzte man hingegen Gemische, welche längere Zeit gestanden hatten, so erfolgte sehr bald eine Trennung und zwar, wie auch Liechti und Suida angaben, um so schneller, je öfter man diese Operation wiederholt. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die neutralen Stearinschwefelsäureglycerinverbindungen mit Wasser nur eine Gallerte bilden, während die sauren, durch Wasser und verdünnte Säuren aus den neutralen entstehend, sich leicht in Wasser auflösen.

Die Reindarstellung eines neutralen Esters gelang nicht, da die durch Abdampfen einer ätherischen Lösung erhaltenen zähen Oele stets verschiedene Mengen Jod absorbirten, so dass man annehmen musste, dass in denselben noch 28%—38% Triolei̇nglycerid war.

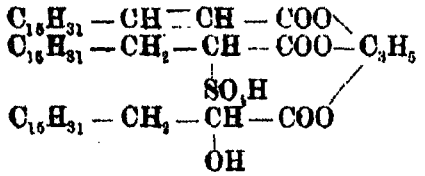
Die durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene gelbe, schäumende Flüssigkeit wurde mit Glaubersalz im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein mit wenig Aether gemischtes gelbliches Oel abschied, welches stark sauer, löslich in Wasser, Alkohol und Aether war. Verwendet man Chlornatrium zur Abscheidung, so erhält man immer natriumhaltige Oele, da diese Säure, wie es scheint, Salzsäure daraus frei macht.

Von dem erhaltenen gelblichen Oel wurden, nachdem es getrocknet, zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl folgende Mengen abgewogen:

1. 1,2180 Grm.; dieselben gebrauchten zur Neutralisation in der Kälte 66,7 Mgrm. und zur Zersetzung mit kochendem alkoholischem Kali 209,4 Mgrm.

2. 1,921 Grm.; dafür waren erforderlich 101.2 Mgrm., resp. 333,2 Mgrm.

Aus diesem berechnen sich die Säurezahlen zu 54,8 Mrgm. bis 52.6 Mgrm. KOH, die Verseifungszahlen aber zu 171,9 Mgrm. bis 173,9 Mgrm. KOH. Berechnet man nun diese Werthe für eine Verbindung von der Formel:

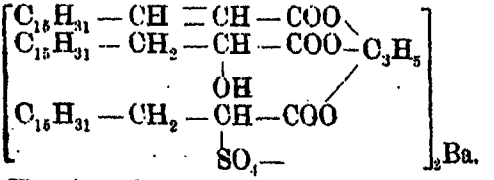


so ergeben sich die Zahlen 56 Mgrm., resp. 168 Mgrm. KOH, welche Zahlen mit den gefundenen annähernd übereinstimmen. Die Abweichungen, welche vermuthlich von Spuren Wasser und Triglycerid herrühren, machen jedoch die Existenz obiger Verbindung nicht unwahrscheinlich, so dass die Annahme eines Gemisches (vergl. S. 73) hinfällig wird. Dass diese einbasische Säure auch essigsaure Salze zersetzt, und dass man so selbige darstellen kann, wird kaum anzuführen sein.

Das Bariumsalz wurde dargestellt durch Fällen einer genau neutralisirten Chlorbariumlösung mit einer ebensolchen Säurelösung. Da dasselbe ein sehr zähes Oel bildet, welches sehr schwer in gut trockner Form darzustellen ist, so wurde in einer durch wiederholtes Umrühren mit Wasser gut ausgewaschenen Portion das Verhältniss von Barium zu Schwefel bestimmt und zwar durch Schmelzen mit Salpeter und Soda.

1,4237 Grm. gaben nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltriren 0,1501 Grm. $BaSO_4$, während die Lösung, durch Chlorbarium ausgefällt, noch 0,1517 Grm. $BaSO_4$ ergab.

Auf ein Atom Barium kommen also zwei Atome Schwefel. Berücksichtigt man nun, dass dieses Salz auch Jod absorbirte (die erhaltenen Zahlen stimmten nicht sehr gut, vielleicht wegen der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol), so kann man demselben die folgende Formel zuschreiben:



Das Kupfersalz mit Hülfe von Kupferacetat wie das Bariumsalz dargestellt, bildet ein grünes Oel.

Auch hier wurde bei der Analyse wie beim Bariumsalz verfahren:

1,178 Grm. gaben 0,0547 Grm. CuO und 0,2882 Grm. $BaSO_4$.
Daraus berechnet sich $Cu : S = \frac{0,0947}{79,5} : \frac{0,2882}{233} = 1,06 : 1,00$.

Das Kupfersalz auch dieser Säure bildet, ähnlich dem der α-Stearinschwefelsäure, basische Salze, deren Formel die folgende ist:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH \quad CH - COO \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO - C_3H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4CuOH. \end{array}$$

Dass diese Salze durch Kochen mit Kalilauge wie Glycerinäther in Glycerin und die Kalisalze von Oelsäure, α-Oxystearinsäure und α-Stearinschwefelsäure gespalten werden, ist leicht zu verstehen. Fügt man nun zur Abscheidung der Säuren verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung obigen Salzgemisches und schliesslich noch Glaubersalz, so scheidet sich ein öliges Produkt ab, welches bei ungefähr 50°—54° seinen Schmelzpunkt hat.

Dasselbe löst sich fast vollkommen in Wasser, jedoch bei längerem Stehen und namentlich beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Kryställchen ab. Wurden diese durch eine Luftpumpe auf einem Kaltwassertrichter abfiltrirt und, ohne dieselben auszuwaschen, auf dem Wasserbade geschmolzen, so erhielt man eine Masse von 54°—58° Schmelzpunkt und eine sehr verschiedener Säurezahl. Dasselbe Produkt wurde in kleinerer Menge aus den Produkten der Oelsäure (vergl. S. 62) erhalten.

Die erhaltene Masse war schwefelhaltig und löste sich leicht in verdünntem Alkohol. Durch fractionirtes Fällen einer heissen alkoholischen Lösung durch Wasser wurden nach einander Fractionen weisser Kryställchen erhalten, welche folgende Resultate bei der Untersuchung ergaben:

I. 46°—48° Schmelzpunkt; durch die Jodzahl 23,8% Oelsäure.
II. 43°—44° und 30,8% Oelsäure.
III. 36°—38° und 37,2% Oelsäure, während die Mutterlauge eine Lösung von Stearinschwefelsäure bildete.

Es erklärt sich die Abscheidung dieser Krystalle fol-

gendermassen. In dem durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemisch wird aus der neben der Oelsäure darin vorhandenen α-Oxstearinsäure und α-Stearinschwefelsäure sich wahrscheinlich und namentlich bei höherer Temperatur ein neutraler Distearinschwefelsäureester von der Formel:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad SO_4$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH$$

bilden, welcher sich bei Abkühlung der wässrigen Lösung, wenn diese nicht zu lange mit Wasser gestanden hat, gemengt mit α-Oxystearinsäure und Oelsäure abscheidet, da auch für diese das Lösungsvermögen der α-Stearinschwefelsäure mit der Temperatur abnimmt. Dass Gemenge dieser Verbindungen beim Stehen mit Wasser, resp. verdünntem Alkohol sich in α-Stearinschwefelsäure und α-Oxystearinsäure zersetzen, und dass sich die letztere mit wechselnden Mengen Oelsäure durch Fällen mit Wasser daraus abscheidet, ist begreiflich.

Alle Versuche, um den neutralen Distearinschwefelsäureester aus den ihn enthaltenden Gemischen rein darzustellen, missglückten. Annähernd rein, aber noch gemischt mit α-Stearinschwefelsäure erhält man ihn, indem man von der Unlöslichkeit desselben in Petroleumäther Gebrauch macht, und zwar in der folgenden Weise. Das Gemisch von α-Oxystearinsäure, α-Stearinschwefelsäure und Oelsäure wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis etwa noch suspendirtes Wasser sich vollkommen abgeschieden hatte, und dann warm in Petroleumäther eingetragen; anfangs bildet sich damit eine gelbliche, trübe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit sich in eine helle, ölsäure- und oxystearinsäurehaltige und eine zähe, gelbe, die Distearinschwefelsäure bildende Schicht trennt. Die letztere wurde einige Zeit zur Vertreibung des Petroleumäthers auf dem Wasserbade erwärmt und bildete dann ein bei 20°—21° erstarrendes und bei 23°—24° schmelzendes Oel. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, in den ersten beiden nicht ohne Zersetzung.

Ich versuchte nun, durch Neutralisation mit wässriger und alkoholischer Kalilauge und Fällen der erhaltenen Kaliumsalzlösung mit Chlorbarium zunächst das Bariumsalz darzustellen. Ich erhielt dasselbe, aber beim Abrauchen einer gut getrockneten Probe mit conc. Schwefelsäure gaben 1,9035 Grm. Substanz 0,782 Grm. $BaSO_4 = 41{,}08\,\%$ $BaSO_4$. Diese, wie auch andere stets zu hoch gefundenen Zahlen — die für die Formel berechnete:

$$\begin{matrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad SO_4 \qquad\quad Ba \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagup \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \end{matrix}$$

sollte $31{,}5\,\%$ $BaSO_4$ ergeben — beweisen deutlich, dass sich die Säure beim Auflösen in Wasser oder beim Neutralisiren sehr leicht zersetzt. Aehnliche Zahlen erhielt ich auch bei der Untersuchung andrer Salze, welche meist klebrig-pulvrige Niederschläge bilden, aber kein besonderes Interesse darboten.

Dass auch diese Salze, resp. deren Säure beim Kochen mit Säuren in der Hauptsache α-Oxystearinsäure geben, ist selbstverständlich, so dass wir die Vermehrung der festen Fettsäuren durch Schwefelsäure sowohl bei ihrer Einwirkung auf Oelsäure als auch auf Triglyceride der Entstehung dieser Verbindung zuschreiben müssen; und alle diejenigen Mittel, wie niedere Temperatur, viel Schwefelsäure und gut trockne Oelsäure, resp. Fette, welche die Entstehung der α-Stearinschwefelsäure, resp. die des neutralen Distearinschwefelsäureesters begünstigen, bewirken also auch eine Mehrerzeugung fester Fettsäure, wie solche bei der Verseifung der Fette durch Kalk mit oder ohne Autoclaven nie zu erreichen ist.

Zum Schluss sei es mir gestattet, an dieser Stelle dem Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper für die mir während meiner Arbeit gütigst gewährte Unterstützung und Hrn. Prof. Dr. Hoogewerf zu Delft für den mir freundschaftlichst geleisteten Dienst meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gouda, im November 1887.

Untersuchungen über Schlagwetter;

von

Br. Franke.

Ueber Schlagwetter ist wohl zu keiner Zeit so viel geschrieben worden als in den letzten Jahren. Neuerdings hat sich der Staat in lebhafter Weise dieser Sache angenommen und kostspielige Versuche vornehmen lassen, durch welche aber nach Urtheilen der Fachmänner die Frage über die Entstehung der Schlagwetter ihrer Auflösung um keinen Schritt näher gerückt worden ist. Man glaubt nun gefunden zu haben, dass der Kohlenstaub, gemischt mit 3%—5% Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe. Auf diese Weise ist der Kohlenstaub zum Sündenbock der Wetterexplosionen geworden. — Ich werde die Frage in der folgenden Abhandlung sehr eingehend beleuchten.

In der neuesten Zeit ist noch zum Ueberfluss die Vermuthung aufgeworfen worden, dass Mond- und Sonnennähe (kritische Tage) die Bildung der Schlagwetter in den Bergwerken herbeiführe.

Um die Ursache der Entstehung der Schlagwetter und deren Explosionen aufzuklären, hielt ich es vor allen Dingen für nothwendig, dass innerhalb eines gewissen Zeitabschnittes regelmässig Beobachtungen, Temperaturmessungen, Analysen der Grubengase, Barometermessungen längere Zeit in ein und derselben Grube ausgeführt würden. Ich habe diese beschwerliche Arbeit ausgeführt, und dass ich sie ausführen konnte, habe ich Hrn. Bergdirector Scheibner in Lugau zu danken, welcher mir sowohl die gütige Erlaubniss ertheilte, die vorstehende Untersuchung in den von ihm geleiteten Veteranen- und Hoffnungsschachte des Lugauer Steinkohlenbau-Vereins auszuführen, sowie mir mit seinen reichen, langjährigen Erfahrungen jeder Zeit rathend zur Seite stand. Ich benutze daher diese Gelegenheit, Hrn. Bergdirector Scheibner für diese Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Schon seit vielen Jahrzehnten haben sich viele der namhaftesten Chemiker mit der Ergründung der Entstehung der Schlagwetter beschäftigt, ohne jedoch diese Frage aufzuklären. Ohne Zweifel wäre ihnen dasselbe gelungen, hätten sie längere Zeit Beobachtungen und Gasanalysen regelmässig in einer Grube ausgeführt, so aber nahmen sie häufig blos eine Gasprobe an einem beliebigen Ort der Grube. An diese einzige Analyse eines Grubengases knüpften sie dann die weitgehendsten Schlüsse. Es darf deshalb nicht Wunder nehmen, dass diese Schlüsse mit den Thatsachen oft im Widerspruche stehen. Es gehen ferner die Meinungen der Bergingenieure, denen allerdings eine grosse Menge von Thatsachen über die Schlagwetter bekannt ist, ohne dass sie jedoch deren Zusammensetzung kennen, über die Entstehung derselben weit auseinander.

Gegenwärtig herrscht wohl allgemein die Annahme, dass das Sumpfgas in den Steinkohlenflötzen fertig gebildet vorkommt. Die Meinungen, in welchem Aggregat-Zustande das Grubengas in den Kohlenflötzen vorkommt, sind bei den Bergingenieuren noch getheilt. Ein Theil derselben nimmt an, dass das Gas in den Poren der Kohlen stark comprimirt enthalten ist, während die Anderen behaupten, dass das Methan in tropfbar flüssigem Zustande in den Kohlen enthalten sei; die letztere Ansicht wird von dem belgischen Bergingenieur Arnould, der sich mit dem Studium der Schlagwetter eingehend befasst hat, vertreten. Diese Annahme ist einfach hinfällig, da sie mit den Eigenschaften des Methans nicht im Einklange steht, denn dasselbe ist, wie bekannt, bei einer Temperatur von 20°—25°, wie sie die Steinkohlen in den Gruben besitzen, durch keinen auch noch so starken Druck condensirbar. Ausserdem ist neben dem Sumpfgas noch Stickstoff in den Steinkohlen enthalten. Es müsste dann auch der Stickstoff im tropfbar flüssigen Aggregat-Zustande in den Kohlen enthalten sein, was wohl Niemand glauben wird. Es kommt daher bei der Untersuchung über die Entstehung der Schlagwetter nur die Annahme, dass das Methan in den Poren der Steinkohlen als Gas enthalten ist, in Frage. Allerdings wird der Druck, unter

dem das Gas steht, ein ganz beträchtlicher sein müssen, was dadurch leicht seine Bestätigung findet, dass der Druck, der auf den Steinkohlenflötzen lastet, wie sich beim Abbau derselben zeigt, ein ganz bedeutender ist.

Es fragt sich nun, wie die Bildung grösserer Schlagwettermengen in den Gruben zu Stande kommt. Ehe ich jedoch zur Beantwortung dieser Frage schreite, will ich erst kurz den Apparat nebst seiner Behandlung beschreiben, welcher zur Ausführung der Grubengas-Analysen diente.

Der Apparat.

Vor allen Dingen kam es mir darauf an, einen Apparat zu construiren, der sich durch möglichste Einfachheit auszeichnet, und mit dem man bequem Grubengasanalysen in kurzer Zeit genau ausführen kann.

Die Grubenluft enthält ausser Sauerstoff und Stickstoff noch Methan und Kohlensäure; ausserdem soll sie nach Analysen verschiedener Chemiker noch Wasserstoff enthalten. Es war mir unmöglich, in der von mir analysirten Grubenluft die geringste Menge des leicht bestimmbaren Wasserstoffs nachzuweisen. Ausser den vorerwähnten Gasen kommen in der Grubenluft noch äusserst kleine Mengen schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd bisweilen vor. Das Kohlenoxyd und die schweflige Säure entstehen, wie bekannt, durch Grubenbrände und sind daher nur zufällige Bestandtheile der Grubenluft, haben also mit den Gasen, die beim Abbau der Kohlenflötze aus denselben entweichen, nichts zu schaffen. Oefters soll, nach Angaben einiger Chemiker, auch etwas Schwefelwasserstoff in der Grubenluft enthalten sein, der jedenfalls aus dem Einfach-Schwefeleisen kommt, welches beim Verbrennen des FeS_2 entsteht. Kommt nun dieses so entstandene Einfach-Schwefeleisen mit Wasser und Luft in Berührung, so zerfällt es in Eisenoxyduloxyd und Schwefelwasserstoff.[1])

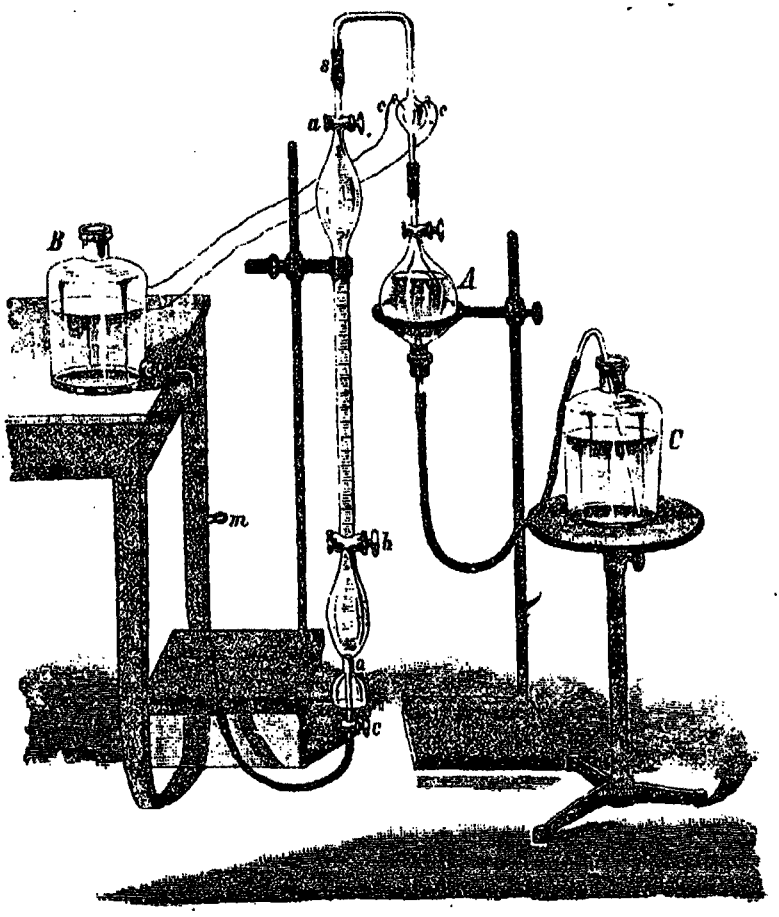
[1]) Dieser chemische Process findet in gleicher Weise beim Ablöschen der aus dem Ofen gezogenen glühenden Coakes statt, die auch Einfach-Schwefeleisen enthalten, das beim Löschen mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Eisenoxyduloxyd zerfällt.

Die Grubenluft besteht, wie schon angeführt, aus CO_2, O, CH_4 und Stickstoff, welche vier Gase bei der Ausführung der Grubengas-Analysen in Betracht kommen, wovon die ersten drei direct bestimmt werden, während der Stickstoff indirect ermittelt wird.

Der Hauptbestandtheil des Apparates, der zur Ausführung der Grubengasanalyse dient, ist meine Gasbürette, die schon ausführlich beschrieben worden ist.[1]) Mit dieser Bürette kann man schnell und bequem die Volumenprocente Kohlensäure und Sauerstoff, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten sind, durch Absorption mittelst Kalilauge, resp. mit Alkali und Pyrogallussäure vornehmen. Das Sumpfgas, welches in der Grubenluft noch enthalten ist, wird nun auf folgende Weise bestimmt: Man mischt die nach der Sauerstoffbestimmung zurückgebliebenen Gase mit einem abgemessenen Luft- oder Sauerstoffquantum. Dieses Gemisch leitet man dann mehrmals durch eine Verbrennungsröhre, in der sich ein feines Platinband findet, welches durch zwei Bunsen-Elemente vorher in Weissgluth versetzt wird. Durch dieses mehrmalige Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband werden selbst die geringsten Mengen von Methan, welche das zu analysirende Gas enthält, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auf die Construction dieser in nebenstehender Figur dargestellten Verbrennungsröhren habe ich einen grossen Werth gelegt. Das in denselben befindliche Platinband muss eine ganz bestimmte Form besitzen, um ein möglichst schnelles und vollständiges Verbrennen des Sumpfgases zu erzielen. Die Anwendung dieser Verbrennungsröhren bei der Sumpfgasbestimmung hat vor ähnlichen anderen folgende Vortheile: Die kleinen Platinbänder können schon durch eine schwache Batterie in Weissgluth versetzt werden, zweitens kann man in kurzer Zeit durch mehrmaliges Ueberleiten der Gase über dieses glühende Platinband eine vollständige Verbrennung des in den Gasen enthaltenen Methans bewirken und drittens kann man in jedem beliebigen Gasquantum die Bestimmung des Methans vornehmen.

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 259.

Die Birne *A*, die oben durch einen Hahn abgeschlossen werden kann, ist nur ein Gasreservoir, welches zum Aufnehmen der aus der Bürette durch das Verbrennungsrohr geleiteten Gase dient. Die Druckflasche *B* mit Tubulus ist



durch einen Gummischlauch mit der Bürette verbunden. In der einfachen Flasche *C* steht ein umgebogenes Glasrohr, welches mit der Birne durch einen Gummischlauch in der durch die Zeichnung verdeutlichten Weise verbunden ist.

a. Entnehmen der Gasprobe. — Die Bürette wird zunächst über Tage mit Wasser gefüllt, was in der Weise geschieht, dass man den Hahn *b* öffnet und *a* schliesst. Man füllt dann durch den Kappentrichter die Bürette vollständig mit Wasser und schiebt nachher in die Bürette die Kappe mit offenem Hahne ein, welche durch drehende Bewegung fest in die Bürette eingesetzt wird. Man nimmt nun zwei oder drei derart mit Wasser gefüllte Büretten mit in die Grube. An der Bürette werden an dem Orte, wo das Entnehmen der Gasprobe erfolgen soll, alle drei Hähne geöffnet. Sobald der letzte Wassertropfen ausgeflossen ist, werden sämmtliche 3 Hähne der Bürette sofort geschlossen. Das Transportiren der Bürette erfolgt am besten in einem mit Filz ausgeschlagenen hölzernen Futteral, wodurch dem Zerbrechen derselben vorgebeugt wird. Man schreitet hierauf zur Analyse des Gases, die am zweckmässigsten über Tage ausgeführt wird.

b. Ausführung der Analyse. — Die mit dem Grubengas angefüllten Büretten stellt man in ein mit Wasser gefülltes Standgefäss derart, dass die Kappe der Bürette nach oben zu stehen kommt. Das Wasser in dem Standgefässe muss dieselbe Temperatur wie das Zimmer besitzen, was man durch längeres Stehenlassen des Wassers in dem Zimmer erreicht, falls die Temperaturschwankungen der Zimmerluft keine erheblich grossen sind. Nach kurzer Zeit hat das in der Bürette eingeschlossene Gas die Zimmertemperatur angenommen. Es wird nun Hahn *c* und *b* geöffnet, Hahn *b* sofort wieder geschlossen. Durch dieses Oeffnen der Hähne *b* und *c* hat man das Gas in der Bürette unter den herrschenden Atmosphärendruck gebracht, so dass durch Schliessen des Hahnes *b* genau 100 Ccm. des Grubengases abbegrenzt werden, welches unter Atmosphärendruck steht und Zimmertemperatur besitzt. Hierauf wird die Kappe herabgenommen und der Reagensraum mit Kalilauge angefüllt, sodann wird die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben, der dann geschlossen wird. Der Reagensbehälter darf nicht die kleinsten Luftbläschen enthalten. Man öffnet nun Hahn *b*, damit die Kali-

lauge nach dem Messraume fliessen kann, schüttelt gut durch, stellt die Bürette in senkrechte Lage und wartet kurze Zeit, bis die Kalilauge den Reagensbehälter vollständig angefüllt hat. Nun wird Hahn *b* geschlossen, die Kappe mit offenem Hahne herabgezogen, und die Kalilauge ausgegossen. Man wäscht nun den Reagensbehälter mit Wasser gut aus, füllt ihn sodann in der angegebenen Weise vollständig mit Wasser und taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss. Hierauf wird Hahn *b* geöffnet, und bei gleichem Wasserstande die Anzahl Cubikcentimeter abgelesen, welche direct die Volumenprocente Kohlensäure angeben, die in der zu untersuchenden Luft enthalten waren.

Die Sauerstoffbestimmung der Grubenluft erfolgt nun in gleicher Weise, wie die Bestimmung der Kohlensäure, nur dient hierbei als Absorptionsmittel eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure. Hierbei ist jedoch noch zu erwähnen, dass man die geringen Mengen Pyrogallussäure, die noch an den Wandungen des Messraumes der Bürette haften, durch Einbringen von Wasser in den Messraum entfernt. Dieses Ein- und Ausbringen des Waschwassers erfolgt genau in der Weise, wie dies schon ausführlich bei der Einbringung der Kalilauge beschrieben worden ist.

Man spannt die Bürette in einen Bürettenhalter. In der Bürette ist ein Gas enthalten, welches aus Stickstoff und Methan besteht. Es wird nun Hahn *c* und *b* und *a* geöffnet; man lässt dann das Wasser bis zum Nullpunkt der Bürette ausfliessen. Sobald dies geschehen ist, wird schnell Hahn *b* und *a* geschlossen. Auf diese Weise sind wieder genau 100 Ccm. Gas von gewöhnlichem Luftdruck und der Zimmertemperatur eingeschlossen. Aus der Differenz von 100 und der Anzahl Cubikcentimeter des Stickstoffs und Methans erhält man das eingetretene Luftquantum. Steht reiner Sauerstoff zur Verfügung, so wendet man besser selbigen anstatt der Luft an, wodurch man ein schnelleres Verbrennen des Sumpfgases bewirken kann.

Hierauf füllt man die Birne *A* und das mit dieser durch einen Gummischlauch verbundene Verbrennungsrohr vollständig mit Wasser, was einfach durch Heben der mit

Wasser gefüllten Flasche C geschieht. Sobald das Wasser bei s aus dem Verbrennungsrohre ausfliesst, schiebt man das schon auf der Verbrennungsröhre sitzende Verbindungsrohrstück über die Spitze der Bürette. Es wird sodann der Quetschhahn m geöffnet, worauf der mit Wasser gefüllte Gummischlauch über die Kappenspitze geschoben wird. Es werden dann sämmtliche Hähne des Apparates geöffnet, wodurch das Wasser aus der Verbrennungsröhre gedrängt wird. Sobald dies geschehen ist, wird der Hahn des Behälters A geschlossen und die Leitungsdrähte der Batterie mit den Platinösen der Verbrennungsröhre verbunden, wodurch das Platinband in Weissgluth versetzt wird. Durch Oeffnen desselben Hahnes wird das Gas aus der Bürette durch das nachdrängende Wasser über das glühende Platinband in die Birne A getrieben. Ist das Wasser in der Bürette bis zum Hahne a gestiegen, so ist derselbe zu schliessen. Durch Tiefstellen der Flasche B und durch Oeffnen des Hahnes a wird das Gas wieder in die Bürette zurückbefördert. Erreicht das Wasser in der Birne den Hahn, so ist derselbe zu schliessen, worauf dann die Flasche B hochgestellt und der Hahn geöffnet wird. Auf diese Weise leitet man das Gas einige Male über das glühende Platinband. Durch Schliessen des Hahnes a und Gleichstellung des in der Druckflasche und in der Bürette befindlichen Wassers kann man sich leicht überzeugen, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über den glühenden Platindraht keine Volumenabnahme mehr stattfindet, also alles Sumpfgas auch wirklich verbrannt ist. Es ist dabei selbstverständlich darauf zu achten, dass auch eine genügende Menge Sauerstoff in dem Gasgemische zum Verbrennen des Sumpfgases vorhanden ist. Verbrennt man das Sumpfgas mit einem grossen Ueberschusse von Sauerstoff, so ist nach 4—6 maligem Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband die Verbrennung desselben bewirkt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über das Verbrennungsband keine Volumenabnahme mehr stattfindet, so schaltet man die Leitungsdrähte aus und wartet eine Minute, damit die Verbrennungsröhre sich abkühlt. Durch Heben

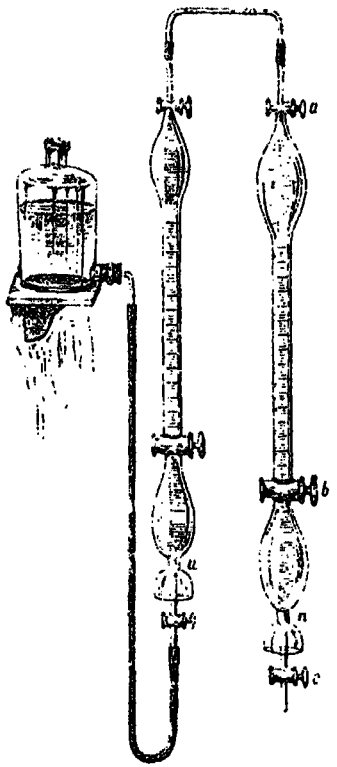
BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ PARIS · ORSAY

der Flasche *C* verdrängt man die Luft aus dem Verbrennungsrohre nach der Bürette, worauf dann die Hähne *a* und *b* geschlossen werden. Durch Absaugen entfernt man das Wasser möglichst vollständig aus dem Messraume. Nun wird aus dem Gasgemisch durch Kalilauge alle Kohlensäure entfernt. Nach dem Entfernen der Kalilauge aus der Bürette füllt man den Reagensraum mit Wasser und schiebt dann die Kappe mit offenem Hahne in die Bürette ein. Es wird dann die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss getaucht, worauf man Hahn *b* öffnet. Bei gleichem Wasserstande liest man die betreffende Anzahl Cubikcentimeter ab, die durch 3 zu dividiren sind, um die Volumenprocente Methan zu erhalten, welche in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren.

Vor der Kohlensäureabsorption eine Ablesung des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs zu machen, ist vollständig zwecklos, denn es werden stets beträchtliche Mengen Kohlensäure vom Wasser absorbirt. Man findet daher, dass stets mehr Sauerstoff verbraucht ist, als dem absorbirten Kohlensäurequantum entspricht. Daher wurde von dieser Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs abgesehen, andernfalls man als Sperrflüssigkeit Quecksilber benutzen müsste. Das Sperrwasser, welches man benutzt, muss natürlich, um kleine Fehler zu vermeiden, ein schon mit Luft gesättigtes Wasser sein. In dem zurückgebliebenen Gase kann man noch eine Sauerstoffbestimmung zur Controle vornehmen. Da man die Anzahl Volumenprocente des Sauerstoffs, welche das Gas vor der Verbrennung enthält, kennt, so erhält man durch die nachträgliche Sauerstoffbestimmung die Menge des durch die Verbrennung des Methans verbrauchten Sauerstoffs, der dann auf die ihm entsprechende Menge Methans leicht umgerechnet werden kann.

Ist die Menge des in einem Gasgemisch enthaltenen Methans grösser als 2%, und steht kein reiner Sauerstoff zur Verfügung, so kann man sich wie folgt leicht helfen: Man führt dann das Gas, welches man nach der Sauerstoffbestimmung erhält, und welches, wie schon bemerkt, aus Stick-

stoff und Grubengas besteht, in eine zweite Bürette über, deren Messraum 200 Ccm. enthält. Diese Ueberführung geschieht in der Weise, dass man die beiden Büretten, wovon die grössere vollständig mit Wasser gefüllt sein muss, durch eine Capillare, wie nebenstehende Figur zeigt, verbindet. Es wird dann der mit Wasser gefüllte Gummischlauch der Druckflasche über die Kappenspitze der kleinen Bürette geschoben. Durch Oeffnen sämmtlicher Hähne fliesst das Wasser aus der grossen Bürette aus, während die Luft aus der kleinen in die grosse Bürette gedrängt wird. Nachdem dies vollständig geschehen ist, zieht man den Verbindungsgummischlauch von der kleinen Bürette ab und lässt das Wasser bis zum Nullpunkt der grossen Bürette ausfliessen, worauf dann Hahn *a* geschlossen wird. Mit dem in der grossen Bürette enthaltenen Gasquantum verfährt man behufs der Methanbestimmung in gleicher Weise, wie dies ausführlich schon vorher beschrieben worden ist.



Zur Untersuchung von Grubenluft, die nur Zehntel-Volumenprocente Kohlensäure und Methan enthält, benutze ich eine Bürette, deren Messraum 500 Ccm. Inhalt hat. Dieselbe besitzt eine feine Theilscala, die gestattet, 0,05 Ccm. noch abzulesen. Diese Theilscala geht nur bis 25 Ccm. Die Kohlensäure- und Methanbestimmung geschieht mit einer solchen Bürette in der schon oben beschriebenen Weise. Durch diese Vergrösserung des Messraumes der Bürette ist

man in der Lage, die Kohlensäure-Methan-Bestimmung bis auf $^1/_{100}$ % genau vorzunehmen; denn eine Volumenabnahme nach der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 0,05 Ccm. entspricht 0,01 Volumenprocenten Kohlensäure und eine gleiche Volumenabnahme bei der Methanbestimmung entspricht 0,0033 Volumenprocenten Methan, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren. Diese Vergrösserung des Messraumes der Bürette bringt alle jene complicirten Messvorrichtungen, die man nöthig hat, falls man kleine Mengen Methan und Kohlensäure in 100 Ccm. bestimmen will, in Wegfall. Bei der Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure und Methan in einem Gase ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass das Wasser im Standgefäss und in den Druckflaschen, sowie die Reagensflüssigkeiten die gleiche Temperatur wie die Zimmerluft besitzen, welche sich während der Ausführung der Analyse nicht ändern darf.

(Schluss folgt.)

Einige Bemerkungen über Enzyme;

von

O. Loew.

Da das Capitel von den „Enzymen“ oder ungeformten Fermenten zu den schwierigeren zählt, ist es begreiflich, dass über manche dieser Körper noch widersprechende Ansichten herrschen. Dass sie stickstoffhaltig sind, wird zwar von Niemandem mehr bezweifelt, der sich eingehender damit beschäftigt hat; auch das dürfte wohl kaum mehr in Frage kommen, dass sie zu den Eiweisskörpern in gewisser Beziehung stehen — doch darüber sind noch die Meinungen getheilt, ob alle Enzyme auch die Zusammensetzung der Eiweiskörper zeigen. Für das Papaïn (Papayotin) und die Pancreasfermente ist es zwar unzweifelhaft, dass sie sowohl in den Hauptreactionen wie auch in Zusammensetzung

mit den Eiweisskörpern übereinstimmen[1]), jedoch für Emulsin und Invertin sind zu niedere Kohlenstoff- und Stickstoffwerthe gefunden worden. Offenbar waren aber die analysirten Produkte noch mit Körpern dextrinähnlicher Natur verunreinigt.[2])

Nun hat C. J. Lintner die Diastase aus Gerstenmalz rein darzustellen versucht und bei seinen Analysen Zahlen erhalten, welche nahe übereinstimmen mit den für Emulsin und Invertin erhaltenen, weshalb ich darauf hingewiesen habe, dass er sich mit Unrecht auf solche Uebereinstimmung stützt.[3])

Da Wurtz bei seiner bewunderungswürdigen Arbeit über das Enzym der Carica Papaya — die letzte Arbeit dieses Forschers — ebenfalls für sein Produkt zwischen 46% und 50% Kohlenstoff, aber bei schliesslicher Reinigung mittelst Bleiessig ein reines sehr wirksames Produkt mit 52% C erhielt (also eine Zahl, wie sie viele Eiweisskörper geben), so habe ich diesen Weg auch für die Isolirung der Pancreasfermente eingeschlagen und konnte bestätigen, dass man so zu einem vorzüglich wirksamen Präparat mit Reactionen und Zusammensetzung der Eiweisskörper gelange.[4])

Dieses Verfahren hatte ich ebenfalls behufs Darstellung reiner Malzdiastase versucht und auch ein Präparat von sehr hoher Wirksamkeit erhalten, welches zugleich die wichtigsten Eiweissreactionen gab, aber dennoch nicht rein war, weshalb auch die Analyse unterblieb.[5]) Schon damals, also vier Jahre vor C. J. Lintner war ich zum Schlusse gekommen, dass speciell für Malzdiastase das Verfahren von Wurtz kein völlig reines Präparat liefere, wegen Anwesenheit dextrinartiger Körper. Das, was ich C. J. Lintner bestritten habe,

[1]) Nach Chapoteaot (Compt. rend. 94, 1722 u. 95, 140) ist dieses auch beim Pepsin der Fall.

[2]) Siehe hierüber auch meine Bemerkungen in Pflüg. Arch. 27, 203.

[3]) Ber. 20, 58.

[4]) Pflüg. Arch. 27, 209.

[5]) In meiner citirten Abhandlung heisst es S. 206: Reiner als nach dem Zulkowsky'schen Verfahren, wenn auch nicht frei von Dextrin, erhielt ich die Diastase auf folgende Weise; etc.

ist, dass die Diastase durch Bleiessig eine „tiefer greifende“ Veränderung[1]) erfahre[2]), die beim Arbeiten mit diesen so leicht veränderlichen Stoffen ganz besonders gebotene Vorsicht vorausgesetzt.

Sollte sich nun doch herausstellen, dass das von C. Lintner analysirte Präparat kein Gemenge sondern ein reiner Körper ist, so würde zu folgern sein, dass die thierische Diastase nicht identisch mit der vegetabilischen ist; dort liegt ein Eiweisskörper an sich vor, hier läge ein mit einer andern Substanz gepaarter Eiweisskörper vor.[3])

Höchst interessant ist die Frage nach dem Wesen der Wirksamkeit der Enzyme und nach der Art der Veränderung, welche diese Substanzen beim „Tödten“ erleiden. Hier hat offenbar die Ansicht, dass in den Fermenten sehr labile Atomgruppirungen vorhanden sind, welche durch Säuren, Alkalien, Erwärmen auf 80° und andere Einflüsse leicht Umlagerung erleiden, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich und meine Vermuthung, es möchte sich um sich beeinflussende Amido- und Aldehydgruppen in den Enzymen handeln, schien mir der Prüfung werth zu sein. Da mit ammoniakalischer Silberlösung keine Reduction erhalten wird, so vermuthete ich, es möchten die Aldehydgruppen in schwieriger reagirender, polymerisirter Form — $HC\begin{smallmatrix}O\\ \diagup\diagdown\\ O\end{smallmatrix}CH$ — vorhanden sein, und demgemäss wäre auch nur eine langsame Wirkung des Hydroxylamins zu erwarten, welche sich in einer Aufhebung der fermentativen Wirkung äussern müsste.

Die Versuche haben nun ergeben, dass 0,1 Grm. Diastase (käufliches, sehr wirksames, aber noch dextrinhaltiges Pro-

[1]) Diese tiefgreifende Veränderung wird wohl darin bestehen, dass ein Theil des Fermentes mit dem Bleiniederschlag niedergerissen wird, wie ich ebenfalls früher fand (a. a. O. S. 208).

[2]) Dies. Journ. [2] **34**, 388.

[3]) Die von C. J. Lintner erhaltenen Zahlen würden nahezu auf einen mit einem Kohlehydrat gepaarten Eiweisskörper stimmen. Aehnliche gepaarte Eiweisskörper kennen wir z. B. in den Nucleïnen und dem von Drechsel entdeckten interessanten Jecorin, das in seinem Molekül Eiweiss, Glycose, Phosphorsäure und Stearinsäure zu vereinigen scheint.

dukt) durch 0,15 Grm. freies Hydroxylamin bei 24 Stunden langem Stehen[1]) in verdünnter Lösung in der That ganz unwirksam gemacht wird. Diesen Effect hatten indess auch die äquivalenten Mengen von Natron und Ammoniak. Wird die Menge der Diastase auf das zehnfache vermehrt bei gleichbleibenden Mengen von Hydroxylamin, so wird die saccharificirende Kraft der Diastase noch nicht aufgehoben, während die äquivalente Menge Aetznatron auch hier noch tödtend wirkt.

Auch salpetrige Säure wurde auf ihre fermentzerstörende Wirkung geprüft und in der That eine solche bei der Diastase constatirt, welche bei 40° schon durch relativ geringe Mengen jener Säure unwirksam gemacht wird. Freilich ist gerade Diastase gegen Säuren überhaupt sehr empfindlich, und es wäre Pepsin für vergleichende Versuche mit Säuren ein geeigneteres Object.

Viel auffallender als die Wirkungen des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure sind jedoch die Wirkungen des Formaldehyds, was mir in der That für die Betheiligung von Amidogruppen an jenem Bewegungszustand in den Enzymen zu sprechen scheint.[2]) Pepsin und Diastase büssen ihre Wirksamkeit völlig ein, wenn sie einen Tag lang mit etwas Formaldehyd in Berührung bleiben (1 Grm. Rohferment, 10 Grm. Wasser und 5 Ccm. einer 15procentigen Formaldehydlösung). Andere Fermente (Rohprodukte: Emulsin, Papayotin, Trypsin) geben bald, wie manche andere Eiweissstoffe, Niederschläge mit Formaldehyd, welche sehr schwer in Alkalien und Säuren löslich sind. Es wäre sehr wünschenswerth, die Enzyme in der angedeuteten Richtung weiter zu studiren; ich selbst bin durch Arbeiten anderer Art für jetzt daran verhindert.

Pflanzenphysiol. Institut in München, Januar 1888.

[1]) Kurzer Contact reicht zum Tödten nicht hin, wie auch Versuche an Diastase und anderen Fermenten lehrten. Bei Prüfung auf Zucker ist das Hydroxylamin vorher völlig zu entfernen, da es ebenfalls Fehling's Lösung reducirt.

[2]) Es mag hier Erwähnung finden, dass Formaldehyd mit Harnstoff und Sulfoharnstoff sehr schwer lösliche Verbindungen liefert, wenn die Mischung mit etwas Salzsäure erwärmt wird.

Ueber die Reaction zwischen Gold und Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4;

von

Julius Thomsen.

Vor etwa 12 Jahren habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten des Goldes gegen Chlor mitgetheilt und die Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 beschrieben.[1]) Ich zeigte, dass Gold und Chlor sich bei etwas erhöhter Temperatur leicht und glatt zu Au_2Cl_4 verbinden, und dass dem Produkte stets eine geringe Menge $AuCl_3$ in krystallinischen Flittern beigemischt ist. Da die Verbindung so äusserst leicht darstellbar ist, und da ich selbst 500—600 Grm. derselben dargestellt habe, so sollte wohl die Existenz dieser Verbindung als völlig constatirt zu betrachten sein.

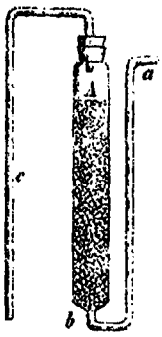
Demungeachtet haben vor Kurzem die Herren G. Krüss und F. W. Schmidt[2]) die Existenz der Verbindung Au_2Cl_4 verworfen, weil es ihnen nicht geglückt ist, dieselbe darzustellen. Die von denselben mitgetheilten Versuche sind aber für diesen Zweck, wie wir gleich sehen werden, als völlig unbrauchbar anzusehen. Ein jeder wird sich mit der grössten Leichtigkeit selbst davon überzeugen können; man verfahre nur folgendermassen.

Eine Goldchloridlösung wird durch schweflige Säure gefällt, das gefällte Metall ausgewaschen und scharf getrocknet, wodurch es zu einer schwammigen Masse zusammenbackt. Man bringe alsdann dasselbe in ein vorher gewogenes Rohr *A* von der beistehenden Form und bestimme das Gewicht des Goldes. Man verbinde das engere Rohr *a* mit einem Chlorentwicklungsapparat, der einen raschen Strom trocknes Chlor giebt, und erwärme das weitere Rohr am unteren Ende bei *b*, bis die Reaction ein-

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 337 ff.

[2]) Ber. **20**, S. 549 ff.

geleitet ist. Alsdann stecke man den ganzen Absorptionsapparat in ein Becherglas, und umhülle denselben mit Baumwolle oder Glaswolle, um ihn gegen zu starke Abkühlung zu schützen. Die Reactionswärme wird völlig ausreichen, um den Inhalt des Rohres auf der für die Reaction nöthigen Temperatur zu erhalten, und man hat weiter nichts am Apparate zu ändern. Die Absorption ist anfangs so vollständig, dass die Sperrflüssigkeit, in welche das Rohr *c* eingetaucht ist, nur einige Luftblasen hindurchlässt. Wenn man mit einem Chlorstrom, der etwa einen halben Liter Chlor in der Minute giebt, und mit Quantitäten von 50—70 Grm. Gold arbeitet, so wird die Reaction nach etwa einer halben Stunde vollendet sein, was leicht am Leitungsrohr *c* nach Unterbrechung des Chlorstromes beobachtet wird. Alsdann verdränge man das nicht absorbirte Chlor und wäge das Rohr mit dem Produkt. Man wird dann finden, dass das absorbirte Gewicht Chlor stets um ein Geringes mehr als 2 Atome Chlor auf 1 Atom Gold ausmacht; das Produkt bildet eine homogene Masse, nur mit Flittern von krystallisirtem $AuCl_3$ durchzogen.



Drei quantitative Bestimmungen des Produktes habe ich durchgeführt; die erste ist die schon vor 12 Jahren (a. a. O. S. 338) mitgetheilte, die beiden letzten geben die Zusammensetzung zweier kürzlich dargestellter Produkte:

			Atomverhältnisse:
67,85 Grm. Gold absorbirten	25,65 Grm. Chlor,		1 : 2,09
52,25 „ „ „	20,03 „ „		1 : 2,12
52,14 „ „ „	19,26 „ „		1 : 2,05

Nach diesen Resultaten darf es wohl ganz zweifellos sein, dass das Produkt der Reaction von gasförmigem Chlor auf Gold die Zusammensetzung Au_2Cl_4 besitzt, indem der geringe Ueberschuss an Chlor der gleichzeitig gebildeten geringen Menge $AuCl_3$ zuzuschreiben ist.

Zu ganz abweichenden Resultaten gelangen die oben ge-

nannten Forscher. In 6 Versuchen, die Verbindung Au_2Cl_4 darzustellen, finden sie (a. a. O. S. 2639), dass die absorbirte Chlormenge auf 1 Atom Gold nur bezugsweise

0,51, 0,56, 0,63, 0,71, 1,26 und 1,48 Atome Chlor

ausmachte, während ich stets über 2 Atome finde. Sie schliessen daraus, dass das Reactionsprodukt keine constante Zusammensetzung hat, und schreiben S. 2640, Absatz 2ff.: „Dass Thomsen bei der Analyse derartiger Reactionsprodukte trotzdem Werthe erhielt, welche mit den für Auroaurichlorid berechneten ziemlich gut übereinstimmen, ist allerdings auffallend. Es kann dieses vielleicht nur dadurch Erklärung finden, dass Thomsen der Reactionsmasse adhärirendes Chlor, welch' Letzteres in der That energisch zurückgehalten wird, nicht vollständig entzogen."

Diese Worte bedürfen fast keines Commentars. Die Erklärung ihrer abweichenden Resultate ist einfach, dass die Versuche der Herren Krüss und Schmidt zur Darstellung der Verbindung völlig misslungen sind, und die Ursache dieses Mislingens ist leicht nachzuweisen.

Die Reaction zwischen Gold und Chlor erfordert eine etwas erhöhte Temperatur. Bei einer die Reactionstemperatur etwas übersteigenden Temperatur wird aber das gebildete Produkt, Au_2Cl_4, wieder zersetzt, indem sich Au_2Cl_2 und, resp. metallisches Gold bildet.

Wenn man mit einem schwachen Chlorstrom arbeitet und den Reactionsapparat nicht gegen Abkühlung schützt, erlischt die Reaction bald, weil die Reactionswärme alsdann nicht die Abkühlung zu compensiren vermag. Durch äussere Erwärmung versucht man dann die Reaction wieder hervorzurufen, zersetzt aber dabei schon gebildetes Au_2Cl_4. In diesem Falle erhält man, wie Hr. Krüss angiebt[1]), „fast ausschliesslich Auroaurichlorid; es ist dieses mit geringen Mengen von krystallisirtem, rothbraunen Aurichlorid, sowie mit etwas zeisiggrünem Aurochlorid verunreinigt." Die Bildung von Aurochlorid findet aber niemals direct statt; dasselbe ist stets ein durch äussere Erwärmung entstandenes

[1]) Ber. 20, 207.

Zersetzungsprodukt. Wenn man aber mit einem starken Chlorstrom arbeitet und den Zersetzungsapparat gegen Abkühlung schützt, wird keine künstliche Erwärmung nothwendig, und die Reactionstemperatur überschreitet selbstverständlich niemals die Zersetzungstemperatur des sich bildenden Au_2Cl_4.

Das Misslingen der Versuche der Herren Krüss und Schmidt ist eine Folge ihrer unzweckmässigen Arbeitsmethode und kann in keiner Weise die Existenz und leichte Darstellungsweise der völlig constatirten Verbindung Au_2Cl_4 beeinträchtigen. Auf den übrigen Theil ihrer Arbeit näher einzugehen, erscheint mir überflüssig.

Universitätslaborator. zu Kopenhagen, Decemb. 1887.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid;

von

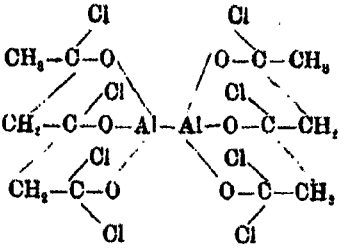
G. Gustavson.

Im Octoberhefte der „Annales de chimie et de physique“ dieses Jahres ist eine sehr ausgedehnte Arbeit von Combes erschienen, welche im Laboratorium des Hrn. Friedel ausgeführt und „Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium. Synthèses dans la série grasso,“ betitelt ist.

Nach Combes wirken 6 Moleküle Acetylchlorid auf ein Molekül Al_2Cl_6 unter Entweichung von 4 Molekül HCl und Bildung der Verbindung $C_{12}H_{11}O_6Al_2Cl_5$. Hr. Combes glaubt, dass die Entstehungsweise und Reactionen dieser Verbindung die Feststellung nur zweier Constitutionsformeln gestatten. Eine dieser Formeln ist:

$$(CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.COCl_2O)_2Al_2Cl_1$$

und die andere:



Es ist aber noch eine dritte Constitutionsformel für diese Verbindung möglich: $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CCl_2OAlCl_2$, resp. diese verdoppelt.

Herr Combes hat die oben erwähnte Verbindung mit Alkohol zersetzt und auf diese Weise einen Körper $C_8H_{12}O_4$ erhalten, welchem er folgende Constitution zuschreibt:

$$(CH_3.CO.CH_2.CO\,CH_2.COOC_2H_5.$$

Letztere ist aber nicht richtig. Die Constitution dieses Esters ist: $(CH_3.CO)_2CH.COOC_2H_5$. Hr. Combes hat die Arbeiten von Elion[1]) und James[2]) ganz ausser Acht gelassen. Diese Forscher haben aber früher einen Ester $C_8H_{12}O_4$, nämlich den Diacetyloessigäther erhalten. Es war unentbehrlich, diese Verbindungen unter sich zu vergleichen.

Ich habe diese Vergleichung ausgeführt. Der nach James dargestellte Ester (durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigäther) gab mir beim Schütteln mit concentrirter wässriger Lösung von essigsaurem Aluminium das Salz $(C_8H_{11}O_4)_6Al_2$, welches in allen Eigenschaften identisch war (Schmelzpunkt 129°) mit dem Aluminiumsalz, welches Combes beschrieben hat. Nur die Farbe des Salzes war blasgelb. Man muss aber bemerken, dass die rothe Farbe des von Combes erhaltenen Salzes von Eisenchlorid abhängt, welches dem Aluminiumchlorid fast immer

---

[1]) Rec. trav. chim. 2, 33 u. 202; 3, 248. JB. 1883, S. 1080; 1884, S. 1124. Beilstein's Handb. der organ. Chem. 2. Aufl., S. 611.

[2]) Ann. Chem. 226, 202.

beigemengt ist. Das Eisenchlorid färbt aber den Ester $C_8H_{12}O_4$ sehr intensiv dunkelroth. Ich habe auch den Ester $C_8H_{12}O_4$ nach Combes dargestellt und aus demselben das Kupfersalz erhalten, $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + 2H_2O$, welches James aus Diacetyloessigäther dargestellt hat, und welches sehr charakteristisch für diesen Ester ist. 3 Grm. des nach Combes dargestellten Esters gaben mir nach dem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer 2,75 Grm. des ganz reinen Kupfersalzes von himmelblauer Farbe.

0,3215 Grm. Salz, welches an der Luft getrocknet war, verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,026 Grm. Wasser, d. h. 8,08% Krystallwasser.

0,256 Grm. wasserfreies Salz liessen beim Glühen an der Luft 0,050 Grm. CuO zurück, d. h. 15,59% Cu. $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ enthält 15,65% Cu.

Es folgt hieraus für die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ folgende Constitutionsformel $\left((CH_3 . CO)_2CH . CCl_2OAlCl_2\right)_2$. Wahrscheinlich ist diese Verbindung ein Additionsprodukt des Acetylchlorids zu dem Körper $(C_4H_4O_2AlCl_3)_2$, welcher früher von Winogradoff dargestellt worden ist, und dem die folgende Constitutionsformel zukommt:

$$CH_3—CO—CH{=}CClOAlCl_2.$$

Versuche über die Beziehungen der von Combes erhaltenen Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ zu dem von Winogradoff dargestellten Körper $C_4H_4O_2AlCl_3$ sind im Gange.

Moskau, Landwirthschaftl. Academie zu Petrowskojé Rasumowskojé, Januar 1888.

Ueber Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde;

von

P. Hautefeuille und J. Margottet.[1])

Wie früher gezeigt[2]) scheidet sich aus einer Lösung von Kieselsäure in Phosphorsäure nach mehrtägigem Erhitzen derselben auf 125° eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $SiO_2 . P_2O_5 + 2H_2O$ ab. Die wasserfreie Verbindung $(SiO_2)_2P_2O_5$ bildet sich durch stärkeres Erhitzen jener Lösung; sie wurde, je nach der Temperatur, bei der sie abgeschieden wird, in vier verschiedenen Formen erhalten.

Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen entstehen aus Phosphorsäurehydrat und Eisen-, resp. Aluminiumoxyd, von welchen letzteren 15, resp. 8 Thle. durch 100 Thle. des ersteren (bei 100°) in Lösung gebracht werden.

$(Fe_2O_3)_2 . P_2O_5 . 6H_2O$. — Die Verbindung scheidet sich nach 2—3stündigem Erwärmen einer Lösung der beiden Componenten auf 100° in gut ausgebildeten, schwach rosa gefärbten Krystallen (rhombischen Tafeln) ab; mit Wasser zusammengebracht, zersetzen sie sich.

Die entsprechend zusammengesetzte und dargestellte Aluminiumverbindung: $(Al_2O_3)_2P_2O_5 . 6H_2O$ bildet farblose, prismatische Krystalle. Den Wassergehalt beider Salze bestimmt man durch Glühen mit Kalk; zur Ermittelung der Base und der Säure schliesst man dieselben mittelst Soda auf.

Wasserärmere Verbindungen: $(Fe_2O_3)_2(P_2O_5)_3 + 4H_2O$, resp. $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3 + 4H_2O$ entstehen durch rasches Erhitzen jener Lösungen auf 150°—200°. Sie unterscheiden sich von obigen durch ihre Krystallgestalt: die Eisenverbindung bildet rechtwinkelige, perlmutterglänzende Blättchen, das Thonerdesalz lange Nadeln. Beide werden vom Wasser sowie Alkohol nicht verändert.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. **106**. 135.

[2]) Das. **99**, 788; **104**, 3.

Wasserfreie Salze von der Zusammensetzung:[1])

$(Fe_2O_3)_2(P_2O_5)_3$, resp. $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3$

werden durch Erhitzen der Lösungen von den Oxyden in Phosphorsäure auf Temperaturen von über 200° erzeugt und scheiden sich, je nach dem Grade des Erhitzens, in verschiedenen Formen ab: das Eisensalz, zwischen 200° und 250° gebildet, krystalllisirt in orthorhombischen, kurzen Prismen. Oberhalb 250° bis zur beginnenden Rothgluth abgeschieden, bildet dasselbe triklinische Krystalle. Bei noch höherer Temperatur endlich krystallisirt es in langen, klinorhombischen Prismen. Diese polymorphen Verbindungen werden von Wasser nicht angegriffen.

Die analogen Aluminiumsalze erscheinen in anderen Formen, als obige Körper. Oberhalb 200° krystallisirt die Verbindung: $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3$ in regulären Tetraëdern (mit gekrümmten Kanten), oberhalb 250° gehen die Tetraëder in reguläre Octaëder (mit Würfelflächen) über, und bei Rothgluth erhält man dieselbe in Würfeln.

---

[1]) Rationell werden diese Salze als pyrophosphorsaure Verbindungen zu betrachten sein; man kann sie von 3 Molekülen Pyrophosphorsäure ableiten, deren 12 Wasserstoffatome durch 4 At. Eisen, resp. Aluminium vertreten sind: $\left[O\left\{\begin{matrix}PO_3\\PO_3\end{matrix}\right\}_3\right]Fe_4'''$. E. v. M.

Untersuchungen über Schlagwetter;

von

Br. Franke.

(Schluss.)[1])

Ueber das Vorkommen der Schlagwetter.

Untersucht man die Gase des ausziehenden Wetterstromes auf ihren Kohlensäure- und Methangehalt, so findet man, dass die Mengen dieser Gase äusserst klein sind. Der Gehalt derselben in dem ausziehenden Wetterstrome wechselt Tag für Tag. Man gelangt daher bei der Ausführung von Analysen zu der Einsicht, dass die Bestimmungen des Gehalts an Kohlensäure und Methan in dem ausziehenden Wetterstrome wegen ihrer Kleinheit sowohl als ihrer wechselnden Mengen keinen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung der aus den Kohlenflötzen entwickelten Gase zulassen. Es folgt daraus, dass man seine Beobachtungen an dem Ort, wo der Abbau der Kohlen stattfindet, auszuführen hat. Ich wurde nun von Seiten der Bergverwaltung auf zwei solcher Orte aufmerksam gemacht, an welchen sich kleine Mengen Methan mit der Sicherheitslampe nachweisen liessen. Hier also war das Arbeitsfeld meiner Thätigkeit. Bei der näheren Besichtigung jener Orte ergab sich, dass dieselben in sogenannter „steigender Strecke" lagen, deren Ventilation durch Handmühlen bewerkstelligt wurde. Vor Ort selbst hörte man ein kreischendes Geräusch, welches die Bergleute mit „Krebsen" zu bezeichnen pflegen. Bei näherer Betrachtung des im Abbau befindlichen Kohlenflötzes bemerkt man, dass in den Poren der Kohlen kleine Wassermengen eingeschlossen sind. Wahrscheinlich müssen die aus der Steinkohle entweichenden Gase, die unter grossem Drucke stehen, jene kleinen Wasserbehälter passiren, wodurch jenes kreischende Geräusch erzeugt wird. Dass das Gas, welches

[1]) Vergl. S. 91—101 dieses Bandes.

aus den Kohlen entweicht, unter starkem Druck steht, bemerkt man daran, dass fortwährend kleine Kohlenstücke vom Flötz unter starkem Knall abgesprengt werden. Vor einem solchen Orte, wo man jenes kreischende Geräusch hört, ist die Luft mit Wasserdämpfen geschwängert. Es herrscht daselbst eine unangenehme Treibhaustemperatur. Die Ventilation wurde 15 Minuten lang unterbrochen. Der Methangehalt der Luft nahm während dieser Zeit nicht merklich zu, was man leicht durch die Sicherheitslampe erkennen konnte, jedoch traten sehr bald Athmungsbeschwerden ein. Es geht wohl aus diesen Beobachtungen hervor, dass die grosse Menge Gas, die fortwährend unter jenem kreischenden Geräusch aus der Kohle entweicht, zu ihrem kleinsten Theile aus Methan bestehen konnte. Kohlenstaub war vor dem Ort, wo die Kohle abgebaut wurde, nicht vorhanden, was auch begreiflich ist; denn eine Staubbildung aus diesen durchnässten Kohlen ist ja unmöglich. Der Wassergehalt der Kohlen war hier so gross, dass sich in dieser Strecke Lachen gebildet hatten, was Niemand verwundern darf, da die Wasserbehälter in den Kohlen oft Faustgrösse erreichen.

Es wurde nun vor diesem Orte eine Gasprobe genommen und zwar der Art, dass die Spitze der mit Wasser gefüllten Bürette 20 Cm. von der Decke und vom abzubauenden Kohlenflötze entfernt war.

Die Temperatur vor diesem Orte betrug 27°. Barometerstand an diesem Tage (14. September) war 729 Mm.

Die Analyse dieser Grubenluft ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 0{,}7\,\% \\ O &= 18{,}4\,\text{„} \\ N &= 79{,}2\,\text{„} \\ CH_4 &= 1{,}7\,\text{„} \\ &\overline{100{,}00} \end{aligned}$$

Man sieht aus dieser Analyse, dass die Gase, welche aus den Kohlen entweichen, ausser kleinen Mengen Methan noch hauptsächlich aus Stickstoff und Kohlensäure bestehen, welche auch jene Athmungsbeschwerden bei unterbrochener Ventilation hervorrufen. Betrachtet man nun den Sauerstoff, der in

dem zu untersuchenden Gase enthalten ist, alleinig aus der zugeführten Luft herrührend, eine Annahme, deren Richtigkeit später durch Schwaden-Analysen bewiesen wird, so kann man die Menge des Stickstoffes berechnen, die in dem Gase, welches aus den Kohlenflötzen entweicht, enthalten ist, wodurch man auch gleichzeitig die vollständige procentische Zusammensetzung des Gases selbst kennen lernt. Diese Berechnung des Gases aus den Kohlen ergiebt folgendes Resultat:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,1 %		
		N = 69,2 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,70 „	= 13,7 %	
		CO_2 = 0,7 „	= 5,6 „	
		N = 10,0 „	= 80,7 „	
			100,00 %	

Bezüglich der Kohlensäurebestimmung ist noch zu erwähnen, dass die gefundene Menge Kohlensäure gegenüber dem aus den Kohlen entweichenden Gase zu klein ausfallen wird, da die Gasprobe an der Decke der Strecke genommen worden ist; an diesem Orte wird die Kohlensäuremenge bedeutend kleiner sein als am Boden der Strecke, denn es fällt die Kohlensäure nach ihrem Entweichen aus den Kohlen zum Theil zu Boden, während das leichte Methan und der Stickstoff an der Decke bleiben.

Am 15. September wurde in gleicher Weise Gas an demselben Orte genommen. Die Spitze der Bürette war von der Decke und dem Kohlenflötze wieder 20 Cm. entfernt. Die Temperatur der Luft vor dem Orte betrug 27°. Der Barometerstand war über Tage 733 Mm.

Die Analyse des Gases ergab folgendes Resultat:

CO_2 =	1,40 %
O =	18,30 „
N =	78,65 „
CH_4 =	1,65 „
	100,00 %

Berechnet man wieder den Sauerstoff, welcher in dem zu untersuchenden Gase enthalten ist, auf atm. Luft, und bringt man den in dieser berechneten Luftmenge enthaltenen Stick-

stoff vom Gesammt-Stickstoff in Abrechnung, so erhält man folgende Zusammensetzung des aus den Kohlen entwichenen Gases:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,8 %		
		N = 68,8 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,65 „	= 12,8 %	
		CO_2 = 1,40 „	= 10,8 „	
		N = 9,85 „	= 76,4 „	
			100,00 %	

Diese Luft zeigt also beinahe eine gleiche Zusammensetzung wie die am vorhergehenden Tage untersuchte Grubenluft, in welcher jedoch eine verhältnissmässig kleinere Kohlensäuremenge enthalten war, als in der letztentnommenen Gasprobe. Der Grund dieser Kohlensäureschwankungen der Grubenluft ist vorher schon angegeben.

Am 16. September wurde eine Probe Grubenluft an selbigem Orte unter gleichen Umständen genommen. Temperatur der Grubenluft betrug 27°, der Barometerstand war an diesem Tage 734 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Grubenluft:

CO_2 = 0,75 %
O = 18,85 „
CH_4 = 1,60 „
N = 78,80 „
100,00 %

Durch Umrechnung der Zahlen in obiger Weise ergiebt sich Folgendes:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,85 %		
		N = 70,90 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,60 „	= 15,60 %	
		CO_2 = 0,75 „	= 7,30 „	
		N = 7,9 „	= 77,10 „	
			100,00 %	

Die Zusammensetzung dieses Gases, welches aus den Kohlen entweicht, zeigt also wieder eine ähnliche Zusammensetzung, wie die schon vorher untersuchten Gase.

Am 17. September wurde wiederum eine Gasprobe an demselben Orte unter gleichen Umständen entnommen. Die

Temperatur der Luft vor dem Orte betrug 27°. Der Barometerstand war an diesem Tage 734 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}15\,\% \\ O &= 18{,}45\,\% \\ N &= 78{,}70\,\% \\ CH_4 &= 1{,}70\,\% \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Die Umrechnung dieser Zahlen (s. oben) ergiebt folgende Werthe:

$$\text{Luft vor dem Orte} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 18{,}45\,\% \\ N = 69{,}40\,\% \end{cases} \\ \text{Gas aus den Kohlen} \begin{cases} CH_4 = 1{,}70\,\% \\ CO_2 = 1{,}15\,\% \\ N = 9{,}30\,\% \end{cases} \begin{cases} = 13{,}90\,\% \\ = 9{,}50\,\% \\ = 76{,}60\,\% \end{cases} \end{cases} \quad \overline{100{,}00\,\%}$$

Die Zusammensetzung der Gase aus den Kohlen ist also an diesem Tage eine ähnliche wie an den vorhergehenden Tagen.

Am 19. September wurde am selbigen Orte unter gleichen Umständen eine Gasprobe genommen. Temperatur der Grubenluft an dem Orte 27°, Barometerstand 733,5 Mm.

Die Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung der Grubenluft:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}05\,\% \\ O &= 18{,}45\,\% \\ CH_4 &= 1{,}60\,\% \\ N &= 78{,}90\,\% \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Aus der Umrechnung (s. oben) folgen die nachstehenden Werthe:

$$\text{Luft vor dem Orte} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 18{,}45\,\% \\ N = 69{,}40\,\% \end{cases} \\ \text{Gas aus den Kohlen} \begin{cases} CH_4 = 1{,}60\,\% \\ CO_2 = 1{,}05\,\% \\ N = 9{,}50\,\% \end{cases} \begin{cases} = 13{,}10\,\% \\ = 8{,}70\,\% \\ = 78{,}20\,\% \end{cases} \end{cases} \quad \overline{100{,}00\,\%}$$

Die Zusammensetzung des Gases aus den Kohlen ist in diesem Falle ähnlich der an den vorhergehenden Tagen ermittelten.

Am 20 September wurde wieder eine Gasprobe an demselben Orte unter gleichen Umständen entnommen, jedoch wurde bei dieser Probenahme die Ventilation anstatt 15 25 Min. lang ausgesetzt.

Die Temperatur der Luft vor dem Ort betrug 28°. Der Barometerstand war an diesem Tage 730 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}15\,\% \\ O &= 17{,}65\,\text{„} \\ CH_4 &= 2{,}20\,\text{„} \\ N &= 79{,}00\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Nach der bekannten Umrechnung ergeben sich folgende Zusammensetzungsverhältnisse:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 17,65 %	
		N = 66,40 „	
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 2,20 „	= 13,80 %
		CO_2 = 1,15 „	= 7,2 „
		N = 12,60 „	= 79,0 „
			100,00 %

Die Zusammensetzung dieses Gases aus den Kohlen ist also auch wieder an diesem Tage eine ähnliche wie an den früheren Tagen.

Wie man aus diesen Analysen ersehen kann, zeigt das Gas, welches in den Kohlen des Hoffnungsschachtes eingeschlossen ist, immer eine ähnliche Zusammensetzung. Sieht man von den kleinen Differenzen ab, die natürlich bei der Art und Weise, wie die Gasproben vor dem Orte genommen worden sind, sich einstellen müssen, so hat dieses Gas nach den Analysen ungefähr folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} N &= 78\,\% \\ CH_4 &= 14\,\text{„} \\ CO_2 &= 8\,\text{„} \end{aligned}$$

Am 16., 17. und 18. September sollten nach Falb „kritische Tage“ eintreten. Es zeigen nun diese Analysen der Gase von einem Orte, dass die Mengen der Gase, die in dem Zeitraum von 15 Minut. aus den Kohlen entweichen, an jedem dieser Tage beinahe dieselben waren.

Eine Zunahme des Methangehalts war während jener Tage an dem betreffenden Orte nicht nachzuweisen, woraus also der vermeintliche Schluss folgt, dass die kritischen Tage ohne Einfluss auf die Bildung von Schlagwettern waren.

Die Frage erhebt sich, ob die Luftdruckschwankungen einen Einfluss auf die Entgasung der Kohlen ausüben. Da nun in der Zeit, während der ich die Untersuchung in den Bergwerken ausführte, keine grösseren Luftdruckschwankungen vorkamen, so kann ich allerdings diese Frage nicht mit Thatsachen beantworten. Wenn man aber bedenkt, dass die Gase, die in den Kohlenflötzen enthalten sind, unter hohem Drucke stehen, so können die Luftdruckschwankungen kaum einen grossen Einfluss auf die Entgasung der Kohlen ausüben.

Sehr viel schien mir darauf anzukommen, die Mengen des Gases kennen zu lernen, die sich während eines gewissen Zeitabschnittes während einer Ventilationsunterbrechung ansammeln. Dies konnte ich sehr gut an dem betreffenden Orte während des Schichtwechsels beobachten, zu welcher Zeit eine $1^1/_2$stündige Ventilationsunterbrechung erfolgte. Nach ungefähren Messungen betrug die Menge des Gases, welches sich während dieser Zeit angesammelt hatte ca. 8 Cbm. Man kann die untere Grenze der Menge dieses angesammelten Gases ziemlich genau mit der Sicherheitslampe bestimmen, wie ich später bei einer Probenahme eines hochprocentigen Gases beschreiben werde. Da die Kohle nur höchstens $^1/_2$ Met. tief vor dem Orte entgast, wie durch ein Beispiel bewiesen wird, so kann diese Gasmenge nicht allein aus dem Kohlenflötze herstammen, sondern es müssen auch in den umliegenden Erdschichten beträchtliche Mengen des Gases enthalten sein, die beim Abbau der Kohlenflötze ebenfalls in die Strecke entweichen. Von einer Probenahme dieses hochprocentigen Gases musste abgesehen werden, da dieselbe in der kaum 1 Met. hohen Strecke mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war. Um nun diese Strecke wieder fahrbar zu machen, musste über eine halbe Stunde lang ventilirt werden, eine Zeit, die gewiss sehr gross erscheint, wenn man bedenkt, dass das während dieser Zeit

durch den Ventilator zugeführte Luftquantum im Verhältniss zu diesem angesammelten Gase sehr gross ist. Diese lange Zeit, die zum Hinwegschaffen des Gases nöthig ist, wird hauptsächlich durch die grosse Leichtigkeit des Sumpfgases verursacht. Das geringe spec. Gewicht desselben setzt dem Transport durch die lange Strecke von oben nach unten einen grossen Widerstand entgegen. Man konnte trotz dieser halbstündigen Ventilation noch vor dem Orte in dieser Strecke Grubengas mit der Sicherheitslampe nachweisen.

An einem anderen Orte im Hoffnungsschachte hatten sich beim Abbau eines Kohlenflötzes Schlagwetter gezeigt. Dies war in jeder Beziehung ein interessanter Fall, denn das Kohlenflötz war schon vor längerer Zeit von drei Seiten bereits vollständig frei gelegt; trotzdem zeigten sich beim Abbau desselben Schlagwetter. Der vorliegende Fall beweist, dass die Entgasung der Kohlenflötze nicht sehr beträchtlich ist. Alle Arbeit in der Strecke war eingestellt, und die letztere vorschriftsmässig mit Brettern zugeschlagen. Der Ort selbst lag wieder, wie in den vorhergehenden Fällen, in einer steigenden Strecke. Hier an diesem Orte hatte ich gute Gelegenheit, die Wetteransammlung genau zu beobachten. Ich konnte bemerken, dass die Gase an den höchsten Punkten der Strecke standen und sich nach unten horizontal scharf abgrenzten. Man kann diese Abgrenzung der Wetter scharf mit der Sicherheitslampe bestimmen.

Es wurde nun von diesem Gase eine Probe genommen. Die Spitze der Bürette wurde 10 Cm. tief in dasselbe eingesenkt, wodurch nach dem Abfliessen des Wassers sich die Bürette mit dem Gase angefüllt hatte.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2{,}75\,\% \\ O &= 6{,}15\,\% \\ CH_4 &= 11{,}20\,\% \\ N &= 79{,}90\,\% \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Rechnet man nun den in diesem Gase enthaltenen Sauerstoff auf atm. Luft um und bringt den in dieser Luftmenge

enthaltenen Stickstoff vom Gesammtstickstoff in Abzug, so erhält man die Zusammensetzung des aus den Kohlen entwichenen Gases wie folgt:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 6,15 %		
		N = 23,10 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 11,20 „	= 15,8 %	
		CO_2 = 2,75 „	= 3,9 „	
		N = 56,8 „	= 80,3 „	
			100,00 %	

Man ersieht auch aus dieser Analyse, dass das aus den Kohlen stammende Gas eine ähnliche Zusammensetzung wie die schon vorher analysirten Kohlengase besitzt. Es ist jedoch die Menge Kohlensäure, die in diesem Gase enthalten ist, eine erheblich kleinere, da dieselbe, wie schon bemerkt, sich in Folge ihres spec. Gew. schnell an den Boden der Strecke begiebt, wo sie in Folge des Falls derselben wie Wasser abfliesst.

Am 24. November wurde ein Gasprobe an einem Orte im frischen Felde, der ebenfalls in steigender Strecke lag, nach einer längeren Ventilationsunterbrechung von Hrn. Obersteiger Wittig genommen.

Die Analyse dieses Gases ergab folgende Zusammensetzung:

CO_2 =	1,40 %
O =	12,60 „
CH_4 =	7,20 „
N =	78,80 „
	100,00 %

Durch Umrechnung (s. oben) werden folgende Werthe gefunden:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 12,60 %		
		N = 47,4 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 7,20 „	= 17,8 %	
		CO_2 = 1,40 „	= 3,4 „	
		N = 31,8 „	= 78,8 „	
			100,00 %	

Die Zusammensetzung der Gase, wie sie aus den Kohlenflötzen beim Abbau derselben im Hoffnungsschachte ent-

strömen, ist nach obigen vielfach ausgeführten Analysen immer eine ähnliche, im Mittel:

$$\begin{aligned} N &= 78\,\% \\ CH_4 &= 14\,\text{„} \\ CO_2 &= 8\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Denkt man sich dieses Gas mit Luft gemischt und zwar so, dass auf 1 Vol. Gas 1 Vol. Luft kommt, so erhält man ein Gas von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} N &= 78{,}5\,\% \\ O &= 10{,}5\,\text{„} \\ CH_4 &= 7{,}0\,\text{„} \\ CO_2 &= 4{,}0\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Dieses so erhaltene Gemisch, welches in Folge seines geringen Sauerstoffgehalts nicht stark explodirt, wird, entzündet, nur verpuffend verbrennen. Mengt man dieses Gas mit mehr Luft, so wird sein Methangehalt so erniedrigt, dass das so erhaltene Gasgemisch nicht mehr brennbar ist. Der geringe Methangehalt und der hohe Stickstoffgehalt dieser Gase, wie sie aus den Flötzen des Hoffnungsschachtes entströmen, beseitigt demnach alle Gefahr, dass in dieser Grube jemals jene alles zertrümmernden Explosionen vorkommen können. Ich kann dies mit Sicherheit behaupten, da die analysirten Gasproben dieser Wetter zu verschiedenen Zeiten und an ganz verschiedenen Orten genommen und im Wesentlichen gleich befunden worden sind. Es können allerdings in anderen Kohlenflötzen dieses Schachtes Gase enthalten sein, die eine andere Zusammensetzung wie die untersuchten Gase besitzen; dass jedoch die Zusammensetzung der in anderen Kohlenflötzen eingeschlossenen Gase von denen der analysirten Gase beträchtlich verschieden sind, halte ich für unwahrscheinlich.

Durch die vorstehende Untersuchung ist bewiesen, dass an jenen steigenden Strecken hauptsächlich der Sammelort der Schlagwetter zu suchen ist. Die Ansammlung tritt dann ein, wenn die Ventilation an diesen Stellen längere Zeit unterbrochen oder unzureichend ist, ferner wenn eine

grösssere Spalte angeschlagen wird, aus der in kurzer Zeit grössere Gasmassen in das Arbeitsfeld einströmen. Da diese Spalten in der Nähe der Verwerfungen vorkommen, so ist deshalb an jenen Verwerfungen grosse Vorsicht zu beachten. Da ferner diese Spalten oft grosse Dimensionen besitzen und in die umliegenden Gebirgsschichten eindringen, so kann es vorkommen, dass in einer Strecke, die in diesen Gebirgsschichten getrieben wird, eine derartige Spalte durch einen Schuss angeschlagen wird, durch welche mit einem Male grosse Gasmassen in das Arbeitsfeld einströmen; diese gelangen daselbst zur Entzündung und können Verbrennungen herbeiführen.

Der Stickstoffgehalt der Gase, welche aus den Flötzen des Hoffnungsschachtes entweichen, ist das beste Reagens auf schlagende Wetter, denn sobald vor einem Orte die Ventilation ungenügend ist, steigt zwar der Methangehalt der Luft etwas, aber in einem etwa 5mal grösseren Maasse der Stickstoffgehalt, weshalb die Leute, die vor einem solchen Orte arbeiten, derartige Athmungsbeschwerden empfinden, dass sie sich zurückziehen und warten müssen, bis der Ort wieder gut ventilirt ist.

Ganz andere Verhältnisse entstehen jedoch in Bergwerken, in welchen aus den Kohlen nahezu reines Sumpfgas entweicht, wie z. B. in der Zeche Bonifacius bei Kray. In dieser Grube entströmte aus einem Bläser ein Gas, welches nach Analysen der Wetter-Commission folgende Zusammensetzung besass:

CO_2 = 0,80 %
H = 1,40 „
CH_4 = 90,34 „
O+N = 7,36 „
100,00 %

Mischt man 1 Cubikm. eines solchen Gases mit 9 Cubikm. Luft, so erhält man ein Gas von nachstehender procentischer Zusammensetzung:

N = 71,9 %
O = 18,1 „
CH_4 = 9,2 „
$(CO_2(+N+O)$ = 0,8 „
100,00 %

Dieses Gas, welches fast doppelt so viel Sauerstoff als Methan enthält, ist das explosivste Gasgemisch, welches man überhaupt durch Vermischen von Sumpfgas mit atm. Luft herstellen kann. Gesetzt nun, es sammelte sich dieselbe Menge dieses Bläsergases wie im Hoffnungsschachte während einer $1^1/_2$ stündigen Ventilations-Unterbrechung an, also 8 Cubikm., so geben dieselben mit Luft gemischt, was naturgemäss bei eintretender Ventilation stattfindet, 80 Cubikm. jenes explosivsten Gasgemisches. Dieses Gasquantum vor Ort zur Entzündung gebracht, genügt vollständig, um jene verheerende Explosion hervorzurufen. Diese 8 Cubikm. reines Gas bedürfen natürlich eine sehr lange Zeit, ehe sie aus einer steigenden Strecke entfernt werden. Diese Zeit hängt von der Länge und Steigung der Strecke ab. Anderseits liegt bei der blasenden Ventilation die Gefahr vorhanden, dass die aus der steigenden Strecke austretenden Wetter sich leicht ansammeln können, was dann eintreten wird, wenn sie in eine hohe Strecke gelangen. Dadurch, dass durch die blasende Ventilation kalte Luft eingeführt wird, nimmt der ausziehende Wetterstrom seinen Weg auf dem Boden der Strecke, so dass die an der Decke befindlichen Wetter stehen bleiben, wo sie zur Entzündung gelangen können.

Die grösste Gefahr, dass diese hochprocentigen Gase jene stark explosiven Gasgemische bilden, besteht darin, dass in jenen steigenden Orten eine ungenügende Ventilation stattfindet. Gesetzt, die Ventilation wäre in der Weise ungenügend, dass in dieser Strecke die Luft 4% Methan enthält, so beträgt der Gehalt an Sauerstoff in dieser Luft 20%. In einer solchen Luft empfinden die Leute keine Athmungsbeschwerden und achten wenig auf das Zucken der Flammen in den Sicherheitslampen. Gesetzt nun es werden in einer derartigen Luft, die schon 4% Methan enthält, grössere Mengen Kohlen schnell zur Entgasung gebracht, was namentlich dann erfolgt, wenn in einer solchen Strecke mit Dynamit gesprengt wird, so kann in einigen Augenblicken nach einem solchen Schusse eine so reiche Methanzunahme stattfinden, dass der Gehalt derselben auf 7% — 8% steigt. Versagt dann eine

einzige Sicherheitslampe ihren Dienst, so tritt unfehlbar jene gefürchtete Explosion ein. Man lernt daraus, dass die ungenügende Ventilation am gefährlichsten ist.

Die blasende Ventilation wird ein noch grösseres Unheil in folgendem Fall anrichten, wo sie unter gewöhnlichen Umständen noch zureichend ist. Dies tritt dann ein, wenn eine Spalte angeschlagen wird, aus welcher in kurzer Zeit eine grosse Menge hochprocentiges Grubengas in das Arbeitsfeld ausströmt. In wenigen Augenblicken wird nun diese grosse Gasmenge durch die blasende Ventilation mit Luft gemischt werden, und es können dann schnell darauf durch eine in mangelhaftem Zustande befindliche Sicherheitslampe jene gefährlichen Explosionen entstehen. Dass die Bildung jener explosivsten Gasgemische nicht nur in steigenden, sondern auch in horizontalen Strecken möglich ist, liegt auf der Hand.

Die blasende Ventilation kann unter Umständen, wie aus dem Obigen hervorgeht, gerade das Gegentheil bewirken von dem, was man mit ihr erzielen will; denn sie bewirkt jene schnellen Mischungen des plötzlich aus den Spalten in das Arbeitsfeld eintretenden Methans mit Luft, welches Gemenge, zur Entzündung gebracht, die gefährlichsten Explosionen hervorruft. Es sollten daher die Bergverwaltungen, welche in den Kohlenflötzen ihrer Gruben jene methanreichen Gase zu bekämpfen haben, sich nicht der blasenden, sondern der saugenden Ventilation bedienen, durch welche das Grubengas sofort nach dem Entweichen aus den Kohlen beseitigt wird.

Durch die vorstehende Untersuchung ist der Beweis erbracht worden, dass es keineswegs auf die Grösse der Mengen Sumpfgas, die in einer Grube auftreten, ankommt, sondern darauf, in welchem Mischungsverhältniss das Grubengas zum Stickstoff, Sauerstoff und der Kohlensäure steht; denn ein Gemisch, welches 10%—12% Methan enthält, wie es im Hoffnungsschachte vorkommt, ist beinahe gefahrlos, während eine Grubenluft, welche die gleiche Menge Methan enthält, wie in der Zeche Bonifacius in Kray, das explosivste Gasgemisch ist.

Ueber Schwaden.

Wie gezeigt wurde, entwickelt sich aus den Kohlenflötzen des Hoffnungsschachtes ein Gas, welches aus Stickstoff, Methan und Kohlensäure besteht. Liegt nun der Ort, in dem der Abbau der Kohlen stattfindet, in einer steigenden Strecke, so bleiben das Methan und der Stickstoff an den höchst gelegenen Theilen der Strecke stehen, während die Kohlensäure abfliesst. Tritt aber der umgekehrte Fall ein, dass der Ort, an dem der Abbau der Kohlen stattfindet, in einer fallenden Strecke liegt, so wird von diesen Gasen, die aus den Kohlen entweichen, das leichte Sumpfgas nach oben wandern, während die schwere Kohlensäure und zum Theil auch der Stickstoff an den tiefst gelegenen Stellen der Strecke stehen bleiben. Auf diese Weise entstehen die Schwaden. Es stand mir im Hoffnungsschachte kein derartiger Fallort zur Untersuchung zur Verfügung, dagegen war im Vertrauensschachte ein solcher ervorhanden. In diesem Fallorte war am 10. September der Schwaden plötzlich gestiegen, ohne dass vorher ein starkes Fallen des Barometers stattgefunden hatte. Hr. Director Scheibner erklärte dieses Steigen des Schwadens dadurch, dass das Grundwasser in den alten Bau eingedrungen sei, wodurch das Steigen des Schwadens im Fallort bewirkt wird. Nähert man die Lampe dem Schwaden, so verlischt sie sofort. Die Schwaden grenzen sich von der atm. Luft ziemlich scharf ab, was man sehr gut beobachten kann, wenn man die Lampe langsam dem Schwadenspiegel nähert. 10 Cm. über dem Schwadenspiegel brennt die Lampe noch ruhig, während sie 10 Cm. tiefer gesenkt sofort verlischt.

Am 14. September wurde eine Gasprobe in der Höhe des Schwadenspiegels genommen.

Barometerstand war an diesem Tage 729 Mm., die Temperatur in der Nähe des Schwadenspiegels betrug 28°.

Die Analyse der Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung des Schwadens:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 7{,}75\,\% \\ O &= 8{,}05\,\, „ \\ N &= 84{,}20\,\, „ \\ CH_4 &= — \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Berechnet man den Sauerstoff, der in diesem Gase enthalten ist, auf atmosphärische Luft und bringt den in dieser Luftmenge enthaltenen Stickstoff vom Gesammtstickstoff in Abzug, so erhält man folgende Zusammensetzung des Schwadens:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 8{,}05\,\% \\ N = 31{,}10\,\, „ \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 7{,}75\,\, „ \\ N = 53{,}10\,\, „ \end{cases} \begin{cases} = 37{,}2\,\% \\ = 12{,}8\,\, „ \end{cases} \end{cases} \quad \overline{100{,}00\,\%}$$

Am 15. September wurde eine Gasprobe 10 Cm. über dem Schwadenspiegel genommen. Der Barometerstand war an diesem Tage 733 Mm. Die Temperatur der Schwadenluft betrug 28°.

Die Analyse dieser Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2{,}45\,\% \\ O &= 16{,}80\,\, „ \\ N &= 80{,}75\,\, „ \\ CH_4 &= — \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Durch Umrechnung erhält man folgende Zahlen:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 16{,}8\,\% \\ N = 83{,}2\,\, „ \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 2{,}45\,\, „ \\ N = 17{,}55\,\, „ \end{cases} \begin{cases} = 87{,}75\,\% \\ = 12{,}25\,\, „ \end{cases} \end{cases} \quad \overline{100{,}00\,\%}$$

Am 16. September wurde eine Gasprobe 10 Cm. unter dem Schwadenspiegel genommen. Der Schwaden war an diesem Tage etwas gestiegen, was, da das Barometer sogar um 1 Mm. gestiegen, nur auf das Eindringen des Grundwassers in den alten Bau zurückzuführen ist. Die Temperatur des Schwadens betrug 28°. Barometerstand 734 Mm.

Die Analyse der Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung:

$CO_2 = 9{,}80\%$
$O = 5{,}90$ „
$N = 84{,}30$ „
$CH_4 = —$
$100{,}00\%$

Die Umrechnung dieser Zahlen (s. oben) ergab Folgendes:

Gas { Atm. Luft { $O = 5{,}90\%$, $N = 22{,}20$ „ } Schwaden { $CO_2 = 9{,}80$ „ { $N = 86{,}20\%$, $CO_2 = 13{,}80$ „ $100{,}00\%$ } $N = 62{,}10$ „ }

Am 17. September wurde 5 Cm. unter dem Schwadenspiegel eine Gasprobe entnommen. Barometerstand 734 Mm. Temperatur der Luft 28°.

Die Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung:

$CO_2 = 8{,}70\%$
$O = 7{,}90$ „
$N = 83{,}40$ „
$CH_4 = —$
$100{,}00\%$

Durch Umrechnung findet man folgende Werthe:

Gas { Atm. Luft { $O = 7{,}9\%$, $N = 29{,}7$ „ } Schwaden { $CO_2 = 8{,}7$ „ { $= 13{,}6\%$, $N = 53{,}7$ „ { $= 86{,}4$ „ $100{,}00\%$ } }

Am 19. September wurde eine Gasprobe 1 Meter tief unter dem Schwadenspiegel entnommen. Barometerstand 735,5 Mm. Temperatur des Schwadens 28°. Die Analyse dieser Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung:

$CO_2 = 13{,}85\%$
$N = 86{,}15$ „
$100{,}00\%$

Am 20. September wurde eine Gasprobe 1,5 Meter tief unter dem Schwadenspiegel entnommen. Die Analyse derselben ergab folgende Zusammensetzung des Schwadens:

$CO_2 = 13{,}90$ Vol.-Proc.
$N = 86{,}10$ „
$100{,}00$ Vol.-Proc.

Am 22. September wurde 2 Meter tief unter dem Schwadenspiegel eine Gasprobe entnommen, deren Analyse nachfolgende Zusammensetzung des Gases ergab:

CO_2 = 14,25 Vol.-Proc.
N = 85,75 „
100,00 Vol.-Proc.

Aus diesen vorstehenden Analysen des reinen und des mit Luft gemischten Schwadens ersieht man, dass die Mengenverhältnisse seiner Gemengtheile, nämlich des Stickstoffs und der Kohlensäure, stets beinahe dieselben sind. Man erkennt ferner aus den Analysen, dass der Kohlensäuregehalt des Schwadens nach unten fast derselbe bleibt. Man kann daher annehmen, dass die Schwadenluft, mit der dieser alte Bau angefüllt ist, ungefähr nachstehende Zusammensetzung besitzt:

CO_2 = 14,00 Vol.-Proc.
N = 86,00 „
100,00 Vol.-Proc.

Das Zustandekommen der Schwaden ist bereits schon oben erörtert worden. Wie erwähnt, treten an Orten, die in einer fallenden Strecke liegen, beim Abbau des Kohlenflötzes an den tiefst gelegenen Stellen dieser Strecke Schwaden auf, die man dann durch starke Ventilation beseitigen muss.

Gesetzt nun, man baute das Kohlenflötz in fallender Strecke im Hoffnungsschachte ab, so wird, falls die Ventilation an einem derartigen Orte unterbrochen würde, sich an den tiefsten Stellen dieses Ortes ein Schwaden ansammeln, welcher nachfolgende Zusammensetzung besitzen würde:

N = 90,7 Vol.-Proc.
CO_2 = 9,3 „
100,00 Vol.-Proc.

Denn dies Gas, welches beim Abbau der Kohlen aus den Kohlenflötzen und den umliegenden Gebirgsschichten entweicht, besitzt, wie durch die Untersuchung desselben bewiesen wird, durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

N = 78,0 Vol.-Proc.
CH_4 = 14,0 „
CO_2 = 8,0 „
100,00 Vol.-Proc.

Von diesen Gasen wird das leichte Methan nach oben entweichen und vom ausziehenden Wetterstrome aufgenommen werden, während der Stickstoff und die Kohlensäure ruhig an den tiefstgelegenen Stellen stehen bleiben resp. sich dahin begeben, so dass nach kurzer Zeit, sobald die Ventilation dieses Ortes unterbrochen wird, grössere Mengen von Schwaden sich in diesem Fallorte angesammelt haben werden.

Die Schwaden werden sich natürlich auch dann ansammeln, sobald irgend eine Strecke, in welcher das Kohlenflötz abgebaut ist, durch Dämme von dem Wetterstrome abgeschlossen wird. Dann wird in kurzer Zeit dieser alte Bau vollständig mit einer Schwadenluft angefüllt sein, die zum grössten Theil aus Stickstoff und Kohlensäure und vielleicht kleinen Mengen Methan besteht. Diese Methanmenge, welche in diesem Gasgemische enthalten ist, wird bedeutend kleiner sein, als die in dem Gase vorhandene, welches beim Abbau aus den Kohlenflötzen entweicht, da das Sumpfgas als das leichter diffundirende von diesen drei in den Kohlen und in den umliegenden Gebirgsschichten eingeschlossenen Gasen zuerst beim Abbau der Kohlen entweichen wird, während die Kohlensäure zum Theil zurückbleibt. Daher wird, falls eine solche abgebaute Strecke durch einen Damm von dem Wetterstrome abgeschlossen wird, ein viel kohlensäurereicheres und sumpfgasärmeres Gas, als das beim Abbau der Kohlen in dieser Strecke entwichene Gas, nach und nach diese abgesperrte Strecke anfüllen. Ist nun diese abgeschlossene Strecke eine fallende, so werden selbst noch diese kleinen Mengen Methan in dieser Schwadenluft nach oben entweichen, den aufgeführten Damm durchdringen und vom vorbeiziehenden Wetterstrome aufgenommen werden. Falls nun dagegen in den Wüstungen eine steigende Strecke vorkommt, so kann aus derselben das Grubengas nicht entweichen, sondern es wird sich an den höchstgelegenen Stellen des „alten Mannes" ansammeln, von wo aus es allerdings nicht durch Luftdruckschwankungen in die gangbaren Baue getrieben werden kann; denn es wird bei Luftdruckerniedrigungen zuerst das ihm vorliegende Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff und

etwa eingetretener Luft in die gangbaren Baue getrieben. Allerdings können aus derartigen Wettersäcken in den Wüstungen beim Erschroten bedeutende Mengen Grubengas in das Arbeitsfeld entführt werden. Uebrigens werden derartige Sumpfgasansammlungen im „alten Manne“ nur in Gruben, in denen ein hochprocentiges Grubengasgemisch in den Steinkohlenflötzen und den diese umgebenden Gebirgsschichten eingeschlossen ist, vorkommen. In Gruben, wie im Hoffnungsschachte, deren Kohlenflötze ein stickstoffreiches Gasgemisch enthalten, werden derartige Wettersäcke im „alten Mann“ nur ein Gas enthalten, welches wenige Procente Grubengas enthält und in Folge seines hohen Stickstoffgehaltes nicht einmal brennbar ist.

Viele Bergingenieure behaupten, dass das in diesen alten Bauen angesammelte Grubengas durch barometrische Minima in die gangbaren Baue übergeführt würde. Dies steht mit den Erfahrungen, welche über diesen Gegenstand vorliegen, im Widerspruch; denn jedem Bergmann ist es bekannt, dass nach starkem Fallen des Barometers nur sogenannte matte Wetter aus den alten Bauen in die gangbaren Strecken eintreten, was mit meinen Untersuchungen völlig übereinstimmt. Die französische Wettercommission hat ebenfalls durch viele Thatsachen festgestellt, dass die Veränderungen im Atmosphärendruck keine besondere Bedeutung für die Schlagwetterzechen haben.

Die Annahme, dass die Gase aus den Kohlen sauerstofffrei sind, findet ihre Bestätigung durch die Analysen der reinen Schwaden; denn wäre in den Gasen Sauerstoff enthalten, so müsste auch der reine Schwaden sauerstoffhaltig sein. Da der Sauerstoff ein grösseres spec. Gewicht als der Stickstoff besitzt, so kann derselbe auch in einem Fallort nicht nach oben entweichen, sondern müsste der Kohlensäure und dem Stickstoff beigemischt bleiben. Da nun jedoch der reine Schwaden sauerstofffrei ist, so kann auch das aus den Kohlenflötzen entweichende Gas keinen Sauerstoff enthalten.

Zum Schluss will ich hier an die alte Bergmannsregel

erinnern, welche lautet: In den Gruben, in welchen viel Schwaden sind, giebt es keine Schlagwetter. Diese alte Regel fusst auf einer Menge von Erfahrungen. Ich freue mich deshalb, dass durch die vorliegende Untersuchung die Richtigkeit dieser alten Regel zum grössten Theil bestätigt wird.

Ueber die Sicherheitslampen. — Die gegenwärtig im Gebrauche befindlichen Sicherheitslampen, die neu in Bezug auf Sicherheit gegen die Entzündbarkeit brennender Gasgemische durchaus nichts zu wünschen übrig lassen, besitzen einen Mantel von Eisendrahtnetz, welcher im Gebrauche sich bald mit Rost überzieht. Dieser Rost, der die Drähte dieses Mantels bedeckt, wird, da derselbe ein schlechter Wärmeleiter ist, die Sicherheit der Lampe gegen die Entzündung der Schlagwetter beeinträchtigen; ferner setzen sich auf diesen verrosteten Eisendrähten leicht kleine Kohlentheilchen fest, die, falls im Innern der Lampe ein Gasgemisch verpuffend verbrennt, zur Entzündung gebracht werden und auf diese Weise die ausserhalb der Lampe sich befindlichen brennbaren Gase entzünden können. Es ist daher auf die grösste Sauberkeit der Drahtnetze zu sehen. Da nun Eisendrahtnetze schwer rostfrei zu halten sind, so wäre es vielleicht zweckmässig, dass man diese Drahtnetze vernickelt oder aus einer Metallcomposition herstellt. Vor allen Dingen müssen diese Netze sich während des Gebrauches sauber halten und ferner müssen sich dieselben leicht reinigen lassen. In den Gruben beobachtet man stets, dass die Arbeiter die Flammen sehr hoch brennen lassen, wodurch eine starke Erhitzung des Drahtnetzes stattfindet, in Folge dessen eine Verminderung der Sicherheit der Lampe gegen Entzündung vorhandener Schlagwetter eintritt. Es sollte daher sehr darauf gesehen werden, dass die Arbeiter ihre Lampen nicht zu hoch brennen lassen. Auf das gute Standhalten der Drahtnetze der Lampen sollten hauptsächlich jene Bergverwaltungen grossen Werth legen, die in ihren Gruben mit einem methanreichen Gase, wie es aus den Kohlenflötzen entweicht, zu kämpfen haben. Namentlich sollten sie auch ihre Lampen nicht blos vor dem Gebrauche,

sondern auch nach dem Gebrauche auf ihre Sicherheit prüfen. Es würde sich dann herausstellen, dass eine Anzahl der Lampen nach dem Gebrauche eine Sicherheit gegen die Entzündung brennbarer Gase nicht mehr bieten.

Zur Kohlenstaubfrage. — Dass der Kohlenstaub getrocknet, womöglich aus der Kohlenwäsche(!) entnommen, gemischt mit 3%—4% Leuchtgas durch 3 oder 4 gleichzeitig abgefeuerte starke Schüsse, die eine grosse Wärmemenge hervorbringen, zur Entzündung gebracht werden kann, ist durch viele Versuche nachgewiesen worden. Es sei mir gestattet, auf die Ausführung dieses Experimentes, dem ich beiwohnte, etwas näher einzugehen. Zur Ausführung der Versuche diente ein langer Tunnel von elliptischem Querschnitt und 2 Meter Höhe, der an der einen Seite offen ist, während er durch eine eiserne Wand auf der andern Seite abgeschlossen wird. Durch diese eiserne Wand gehen 4 Cylinder, in welche man die abzufeuernden Schüsse steckt. Es wird nun durch ein ca. 3 Meter von dieser Wand in den Tunnel einmündendes weites Gasrohr, dessen Oeffnung nach oben gekehrt ist, ein abgemessenes Gasquantum eingeleitet. Hierauf wird durch ein Rohr, dessen Oeffnung nach unten gekehrt und 20 Cm. vom Boden entfernt ist, der darunter am Boden befindliche Kohlenstaub durch einen Luftstrom kurze Zeit aufgewirbelt, sodann werden die Schüsse abgefeuert. Es soll nun vorher noch ein Papierschirm in einer gewissen Entfernung von der Wand in den Tunnel eingespannt werden, durch welchen sozusagen eine Kammer abgeschlossen wird. Bei den Versuchen, denen ich beigewohnt habe, wurde jener Schirm nicht angewendet. Durch die abgefeuerten Schüsse gelangen Gas und Kohlenstaub zur Entzündung und verbrennen verpuffend.

Betrachtet man das Experiment etwas näher, so erkennt man, dass das leichte Leuchtgas, welches durch ein weites Gasrohr eintritt, sich sofort an die Decke begeben wird. Sobald nun durch den Luftstrom der Kohlenstaub aufgewirbelt wird, so treibt derselbe das an der Decke stehende Leuchtgas, ohne es sonderlich mit Luft zu mischen, den Tunnel entlang, woran der nicht dicht schliessende Papier-

schirm sehr wenig hindern wird. Werden nun die Schüsse abgefeuert, so verbrennt das an der Decke stehende Leuchtgas und der noch etwa in der Luft vorhandene Kohlenstaub, jedes für sich verpuffend. Wenn man nun die Menge des in den Tunnel zu jenen Experimenten eingeleiteten Leuchtgases verändert, so wird einfach die an der Decke stehende Leuchtgasmenge verändert. Dass man aber auf diese Weise ein gleichmässiges Gasgemisch von ganz bestimmtem Procentgehalt an Wasserstoff erzielen kann, wird wohl Niemand glauben.

Wollte man ein gleichmässiges Gemisch von Luft und Leuchtgas herstellen, so könnte man das wie folgt bewerkstelligen: Leuchtgas und Luft werden durch eine einzige Rohrleitung am höchsten Punkte eines steigenden Tunnels, von höchstens 1,2 Meter Höhe eingeleitet. Das Leuchtgasrohr mündet in das Luftleitungsrohr ein, wodurch ein inniges Mischen der Gase schon vorher in der Rohrleitung stattfindet. Das Leuchtgasquantum und die gleichzeitig zugeführte Luft können dann so verändert werden, dass man Gasgemische von beliebigem Procentgehalt herstellen kann. Das Gasgemisch verdrängt die Luft aus dem Tunnel nach unten und bleibt, da es leichter als atmosphärische Luft ist, oben stehen. Wird nun durch eine einfache Zündvorrichtung dieses Gasgemisch zur Entzündug gebracht, so wird dann eine Explosion entstehen, die, wenn man reines Methan anstatt Leuchtgas zum Versuche anwendet und selbiges mit Luft im richtigen Verhältniss gemischt hat, unfehlbar eine Zertrümmerung des ganzen Tunnels hervorrufen würde. Bei der Ausführung der Versuche in dieser Weise bekäme man ungefähr ein Bild von den zerstörenden Wirkungen einer Schlagwetterexplosion. Die ganze Ausführung dieses Versuches entspräche einem Schlagwetter in einer ungenügend ventilirten steigenden Strecke, in welcher das abzubauende Kohlenflötz ein methanreiches Gas enthält, welches beim Abbau der Kohle vor dem Ort durch die ungenügende blasende Ventilation innig mit Luft gemischt wird.

Denjenigen, die sich von der Abwesenheit des Kohlen-

staubes in der Grube überzeugen wollen, empfehle ich folgenden Versuch zu machen: Ein mit Watte gefülltes, vorher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes, hierauf gewogenes Rohr wird an dem Orte, wo die Kohlenstaubbestimmung erfolgen soll, mit einer 5 Liter Wasser enthaltenden Flasche, welche unten einen Tubulus hat, luftdicht verbunden. Man lässt dann das Wasser ausfliessen, wodurch die Luft durch das die Watte enthaltene Rohr gesaugt wird. Nach dem Ausfliessen des Wassers ist das Rohr gut abzuschliessen und dann im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure zu trocknen. Die Gewichtszunahme des Rohres giebt direct die Menge Kohlenstaub an, welche in den 5 Litern Grubenluft vorhanden war. Die Kohlenstaubmenge wird in den meisten Fällen ausserordentlich gering gefunden werden, was Niemand verwundern kann, da der Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen in dem Kohlenflötz ein ganz bedeutender ist, wodurch natürlich die Kohlenstaubbildung verhindert wird.

Am Schlusse dieser Untersuchung will ich das einfache Verfahren angeben, welches die Abgrenzung von Wettern mit der Sicherheitslampe zu bestimmen gestattet.

Bringt man die Lampe, deren Flamme klein gedreht sein muss, in die Nähe der Wettergrenze, so brennt sie noch ruhig, hebt man sie aber dann 10 Cm. höher, so füllt sich das Innere der Lampe sofort mit Gasen und es entsteht eine Verpuffung des eingeschlossenen Gasgemenges. Zieht man nun, sobald diese Verpuffung eintritt, die Lampe sofort zurück, so brennt die Lampe ruhig weiter, andernfalls verlischt sie, da die durch die Verpuffung entstandenen Gase die Verbrennung nicht mehr unterhalten. Durch dieses Heben und Senken der Lampe kann man scharf die horizontale Grenze der angesammelten Wetter bestimmen. Man achte jedoch darauf, dass dieses Heben und Senken in nicht zu kurzen Zeitabschnitten wiederholt wird, da sonst eine starke Erwärmung des Drahtgitters der Lampe eintritt, wodurch die Sicherheit derselben gegen die Entzündung der Gase stark beeinträchtigt wird. Diese Wetter kommen bei der geringsten Luft-

bewegung in wellenartige Bewegungen. Man vermeide daher in der Nähe derartiger Gasansammlungen jede hastige Bewegung.

Rückblick.

Jede Bergverwaltung sollte sich Klarheit über die Zusammensetzung der Gase, die in den Kohlenflötzen ihrer Grube vorkommen, verschaffen.

Man kann die Gruben nach der Zusammensetzung der in ihren Kohlen enthaltenen Gase, wie folgt, in drei Classen eintheilen:

1) Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas enthalten ist, welches in Folge seines geringen Methan- und hohen Stickstoffgehaltes nicht brennbar ist.

2) Gruben, deren Kohlen ein Gas einschliessen, das zwar brennbar, jedoch mit Luft gemengt keine explosiven Gasgemische bilden kann.

3) Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas vorkommt, welches mit Luft gemengt explosive Gasgemische erzeugt.

In Gruben zweiter Classe sollte man besonders beim Abbau der Kohlen in steigender Strecke vorsichtig sein. Diese Orte müssen in den Gruben gut ventilirt werden. An solchen Stellen ist bisweilen eine Gasprobe zu nehmen, welche auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht werden muss. Durch diese einfachen Analysen, welche jeder Steiger auszuführen im Stande ist, kann man sich dann leicht überzeugen, ob die Ventilation an diesen Orten eine zureichende ist.

In Gruben dritter Classe, den eigentlichen Schlagwetterzechen, sollte man sich der saugenden Ventilation bedienen, welche vor jedem Orte, an dem der Abbau der Kohlen stattfindet, stets eine zureichende sein muss. Hier muss besonders grosser Werth auf die Sauberkeit der Drahtnetze an den Sicherheitslampen gelegt werden.

Leipzig, December 1887.

Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung;

von

Th. Curtius und F. Henkel.

Neutralisirt man Wackenroder's Lösung, die saure Flüssigkeit, welche durch Sättigen von wässriger, schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung gewonnen wird, durch eine Basis, so besteht das Filtrat aus der Auflösung eines tetrathionsauren Salzes in Wasser.[1]) Wird dieselbe Flüssigkeit dagegen durch eine Basis nur halb neutralisirt, so enthält das Filtrat, wie aus Versuchen von W. Lewes[2]) und S. Shaw[3]) hervorgeht, neben Tetrathionaten auch Salze der Pentathionsäure von wechselnder Zusammensetzung.

W. Lewes neutralisirte Wackenroder's Lösung zur Hälfte mit Barytwasser und concentrirte sie hierauf über Schwefelsäure im Vacuum. Nach 18 Tagen erfolgte eine Krystallisation von tetrathionsaurem Baryt in feinen, nadelförmigen Krystallen. Die Mutterlauge setzte nach wenigen Tagen dünne, quadratische Platten, gemischt mit wenigen rectangulären Krystallen ab, welche nach der Analyse ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat waren; eine dritte Krystallisation ergab endlich kleine, längliche, rechtwinklige Krystalle, deren Analyse sehr nahe mit der Formel $BaS_5O_6 + 3H_2O$ übereinkam. Dieses Salz zersetzte sich in trocknem Zustande wenig unter 100° in Baryumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser. In Wasser löste es sich leicht auf und konnte in nicht zu concentrirten Lösungen ohne Zersetzung gekocht werden.

---

[1]) W. Spring: Ann. Chem. 199, 97ff.; 213, 329ff. — Curtius: Dies. Journ. [2] 24, 225ff. — W. Smith u. T. Takamatsu: Chem. Soc. 1882, S. 162—167.

[2]) W. Lewes: das. 1881, S. 68—76; 1882, S. 300—305.

[3]) S. Shaw: das. 1883, 351—355.

Durch halbe Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge wurden ganz analoge Resultate erzielt. Im Vacuum über Schwefelsäure schied sich zuerst tetrathionsaures Kali aus; die zweite Krystallisation ergab neben tetrathionsaurem Kali ein Salz von der Formel $K_2S_5O_6 + 2H_2O$; die dritte Krystallisation lieferte ein solches von der Zusammensetzung $K_2S_6O_6 + H_2O$.

Sogar das wasserfreie Salz $K_2S_5O_6$ wurde auf demselben Wege erhalten, bisweilen gemengt mit dem Salze mit 1 Mol. Wasser.

Diese festen Kalisalze erleiden noch unter 100° die gleiche Zersetzung wie die Barytsalze, und können ebensowenig wie diese aus wässriger Lösung umkrystallisirt werden, weil sie bei einer gewissen Concentration unter Ausscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergehen. Die Lösungen der beschriebenen Salze schieden auf Zusatz von concentrirten Alkalien augenblicklich Schwefel ab.

Später untersuchte W. Lewes[1]) auch die Zersetzungserscheinungen, welche die nach obiger Methode durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Salze gaben, wenn man sie mit Kaliumamalgam oder mit Schwefelwasserstoff behandelte. Das Kaliumtetrathionat ging nach der Gleichung

$$K_2S_4O_6 + K_2 = 2K_2S_2O_3$$

in unterschwefligsaures Salz über. Derselbe Zerfall wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung erzielt. Bei der Einwirkung von Kaliumamalgam auf die Lösung der erwähnten Pentathionate wurden letztere zunächst unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionat, dann ebenfalls in Thiosulfat übergeführt.

S. Shaw[1]) wiederholte, nachdem Spring die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass das Verfahren keine Pentathionate, sondern nur mit Schwefel verunreinigte Tetrathionate lieferte, auf Veranlassung Roscoe's die Lewes'schen Versuche noch einmal. Eine mit Normalkalilauge zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung wurde erst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure

[1]) A. a. O.

concentrirt. Nach acht Tagen bildeten sich wasserhelle Krystalle von wasserfreiem, tetrathionsaurem Kali. Der folgenden Krystallisation waren Krystalle anderer Form beigemischt, welche sich in Wasser mit neutraler Reaction lösten und mit kaustischem Natron versetzt Schwefel ausschieden. In der sechsten Krystallisation waren diese Krystalle so zahlreich, dass eine zur Analyse genügende Menge ausgewählt werden konnte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $K_2S_5O_6 + H_2O$.

Die Krystalle waren farblos und durchsichtig, während bei Gelegenheit anderer Darstellungen die Lösungen sich trübten und die Krystalle dann ebenfalls trüb ausfielen. Baker fand, dass diese Kalisalze der Tetrathionsäure wie der Pentathionsäure dem rhombischen Systeme angehören, doch waren die ersteren hemiëdrisch, die anderen holoëdrisch ausgebildet.

Der eine von uns[1]) hatte ebenfalls, schon im Jahre 1880, Wackenroder's Flüssigkeit halb neutralisirt, und zwar in der Weise, dass das vollkommen neutralisirte Filtrat mit einem gleichen Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit versetzt wurde, und fand, dass diese halbneutralisirte Lösung ohne weitere Veränderung zu erleiden, anfangs bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade, und schliesslich im Vacuum sich soweit concentriren liess, dass die ganze Flüssigkeitsmenge krystallinisch erstarrte. So wurden Zink-, Didym- und Mangansalze erhalten, welche sich unverändert aufbewahren liessen, aber schon bei 100° unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff sich zersetzten.

Diese Salze schienen völlig homogener Natur zu sein, wurden aber damals noch nicht analytisch untersucht. Nach den Resultaten, welche Lewes und Shaw durch fractionirte Krystallisation der halbneutralisirten Wackenroder'schen Lösung erzielt hatten, schien es aber von Interesse zu sein, ihre Zusammensetzung festzustellen, da durchaus nicht einzusehen ist, weshalb die nach den Methoden von Lewes

[1]) Curtius: A. a. O.

von Curtius halb neutralisirten Lösungen gänzlich verschiedene Verbindungen ergeben sollten.

Wir haben deshalb die von dem einen von uns 1880 abgebrochenen Untersuchungen in diesem Sommer noch einmal wieder aufgenommen und Resultate erhalten, welche unzweifelhaft zeigen, dass die halbneutralisirte Wackenroder'sche Lösung, ebenso wie die vollständig neutralisirte nur tetrathionsaure Salze enthält. Wir haben die Isolirung dieser Körper in reinem Zustande im wesentlichen dadurch erreicht, dass die Tetrathionate ihren wässrigen Lösungen, worin dieselben relativ unbeständig sind, durch Fällen mit Alkohol, bezugsweise Alkohol und Aether rechtzeitig entzogen wurden.

Kurz zusammengefasst ergeben sich aus den weiter unten wiedergegebenen experimentellen Daten folgende Resultate:

I. Die mit Baryumcarbonat vollkommen neutralisirte Wackenroder'sche Lösung besteht aus reinem tetrathionsaurem Baryt, und zwar gelingt es, den tetrathionsauren Baryt unter besonderen Vorsichtsmassregeln aus dieser Lösung mit absolutem Alkohol vollständig rein und frei von jeder Beimengung auszufällen.

Das Produkt hat die Zusammensetzung $BaS_4O_6 + 2H_2O$ und ist mit dem aus unterschwefligsaurem Baryt und Jod synthetisch erhaltenen Salz identisch.

II. Versetzt man die mit irgend einer Base neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volum der ursprünglichen Flüssigkeit, so besteht das Filtrat aus einer Auflösung von saurem tetrathionsaurem Salz, aus welcher die betreffenden Salze entweder durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol und Aether als vollkommen einheitliche Produkte gewonnen werden.

Diese bis dahin unbekannten sauren tetrathionsauren Salze sind viel beständiger, als die neutralen Tetrathionate.

Das saure tetrathionsaure Zink-, Mangan- und Kupfersalz wurden untersucht. Es sind gut krystallisirte Substanzen von saurer Reaction, welche sich von den neutralen Salzen der Tetrathionsäure dadurch unterscheiden, dass sie in ab-

solutem Alkohol leicht löslich sind. Die sauren tetrathionsauren Salze zeigen sämmtlich die Reactionen, welche Lewes für die von ihm aus der halbneutralisirten Wackenroder'schen Flüssigkeit erhaltenen, krystallisirten pentathionsauren Baryum- und Kaliumsalze angegeben hat. Sie zersetzen sich wenig unter 100° in Sulfat, Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser. Sie können bis zu einer gewissen Concentration, ohne irgend welche Zersetzung zu erleiden, direct eingekocht werden. Mit concentrirtem Alkali versetzt, scheiden sie augenblicklich Schwefel ab. Die reinen, trocknen Salze entwickeln indessen beim Erhitzen keinen Schwefelwasserstoff, wie der eine von uns früher beobachtet zu haben glaubte.

Darstellung von tetrathionsaurem Baryt aus Wackenroder's Lösung.

Wackenroder's Lösung wurde in möglichst concentrirtem Zustande bereitet. Man leitet zu diesem Zweck so lange Schwefelwasserstoff in bei 0° gesättigte, wässrige schweflige Säure, bis die letztere sich durch den Geruch nicht mehr bemerkbar macht. Durch mehrmaliges, abwechselndes Einleiten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff steigt der Gehalt an Polythionsäure in der Flüssigkeit sehr beträchtlich. Die Lösung wird durch ein doppeltes Papierfilter filtrirt, hierdurch von der Hauptmenge an ausgeschiedenem Schwefel befreit, und am besten im Keller aufbewahrt.

In der Flüssigkeit bleibt bekanntlich eine grosse Menge eines sehr eigenthümlichen Schwefels suspendirt, welcher sich weder absetzt, noch abfiltriren lässt. Wir haben durch vergleichende Experimente gefunden, dass dieser Schwefel beim Kochen der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen ausserordentlich viel flüchtiger ist, als in Wasser suspendirte Schwefelblumen. Er ertheilt den Dämpfen einen höchst penetranten Geruch.

Die so bereitete stark saure Lösung enthält stets sehr kleine Mengen von Schwefelsäure.

Zunächst wurden die Bedingungen festgestellt, welche man beobachten muss, um Wackenroder's Lösung durch Neutralisiren mit Sicherheit in reines Tetrathionat überzuführen. Als Neutralisationsmittel wurde reines Baryumcarbonat gewählt. Am besten verfährt man in der Weise, dass man die Lösung mit einem grossen Ueberschuss an Neutralisationsmittel, welches man löffelweise zusetzt, in einer geräumigen Flasche mehrere Stunden möglichst stark schüttelt. Das Filtrat ist nun vollständig klar und reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier.

Drei Oxydationsversuche, welche mit dem aus verschiedenen Darstellungen herstammenden Filtrat nach der früher angegebenen Methode durch Chlor in alkalischer Lösung ausgeführt wurden, bestätigten die Sicherheit des angewandten Verfahrens. Dieselben ergaben übereinstimmend ein Verhältniss von Baryum zu Schwefel wie 1 : 4.

I. In 25 Ccm. neutralisirter Lösung wurden durch Oxydation mit Chlor unmittelbar erhalten: 0,622 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,3657 Grm. Ba und 0,0854 Grm. S; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 1,963 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,2696 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}15 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}15.$$

II. In 50 Ccm. neutraler Lösung wurde auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten: 1,1645 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1599 Grm. S und 0,6874 Grm. Ba; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 3,504 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4812 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}009 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}009.$$

III. In 50 Ccm. neutraler Lösung wurden auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten: 1,1665 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1602 Grm. S und 0,6858 Grm. Ba; im Filtrat wurden mit $BaCl_2$ gefällt: 3,6158 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4966 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}1 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}1.$$

Versetzt man dagegen die Wackenroder'sche Lösung nur so weit mit Baryumcarbonat, als man oberflächlich Kohlendioxyd entweichen sieht, ohne die Masse besonders durchzuschütteln, so findet man, dass das noch schwach sauer reagirende Filtrat nicht aus reinem Tetrathionat besteht. Man erhält für Schwefel eine wesentlich grössere

Zahl als 4. Bekanntlich ist dieser Umstand der Grund dafür gewesen, dass Wackenroder bei seinen ersten Versuchen annahm, die von ihm dargestellte Lösung enthalte eine schwefelreichere Säure.

I. 20 Ccm. oberflächlich neutralisirte Lösung gaben nach der Oxydation spontan: 0,2947 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0405 Grm. S und 0,1782 Grm. Ba; im Filtrat durch Fällen mit $BaCl_2$ erhalten: 1,091 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1498 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}7 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}7.$$

II. 25 Ccm. ebenso neutralisirte Lösung gaben nach der Oxydation spontan: 0,708 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0972 Grm. S und 0,4162 Grm. Ba; im Filtrate durch Fällen mit $BaCl_2$: 2,562 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,3518 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}62 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}62.$$

Bekannt ist, dass sich die Wackenroder'sche Lösung in neutralem Zustande ausserordentlich rasch zersetzt und zwar zunächst unter Bildung von Thiosulfaten; als der eine von uns dieselbe früher mit Alkohol versetzte, erhielt er einen Niederschlag von Baryumthiosulfat. Diese Spaltung des Tetrathionsäuremoleküls wurde dem Alkohol zugeschrieben, und in der That zersetzen sich, wie wir beim sauren Kupfersalz der Tetrathionsäure gefunden haben, tetrathionsaure Salze unter Umständen in alkoholischer Lösung sofort, während dieselben Produkte in wässriger Lösung lange Zeit beständig sein können. Indessen erschien es doch sehr wahrscheinlich, dass die neutrale Tetrathionatlösung, falls man dieselbe sofort mit Alkohol ganz übersättigt, auch tetrathionsaures, und nicht unterschwefligsaures Salz ausscheiden würde. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Filtrirt man die mit Baryumcarbonat vollkommen gesättigte Wackenroder'sche Lösung in einen grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol hinein, so scheidet jeder Tropfen einen weissen krystallinischen Niederschlag aus. Die ganze Menge wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, worin das Salz fast ganz unlöslich ist, mit möglichst wenig Wasser, in welchem es sich ausserordentlich leicht und vollkommen klar auflöste, aufgenommen

und noch einmal mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt. Die seideglänzende, krystallinische Masse wurde nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Teller und dann im Exsiccator getrocknet und analysirt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung des tetrathionsauren Baryts $BaS_4O_6 + 2H_2O$.

1. 0,182 Grm. gaben, mit chromsauren Blei verbrannt, 0,018 Grm. H_2O.

2. 0,1715 Grm. gaben, mit Chlor in alkalischer Lösung oxydirt, spontan: 0,0995 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0585 Grm. Ba und 0,0136 Grm. S; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 0,3065 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0421 Grm. S.

Berechnet auf $S_4O_6Ba + 2H_2O$:		Gefunden:
$S_4 = 128$	32,24% S	32,47% S
$O_6 = 96$	24,18 „ O	23,53 „ O
$Ba = 137$	34,51 „ Ba	34,11 „ Ba
$2H_2O = 36$	9,07 „ H_2O	9,89 „ H_2O
Mol.-Gew. = 397	100,00%	100,00%

Man konnte sich auch auf qualitativem Wege schon davon überzeugen, dass das analysirte Tetrathionat durch Thiosulfat nicht verunreinigt war. Reines Tetrathionat giebt in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber einen hellgelben, sich erst nach einigem Stehen dunkel färbenden Niederschlag und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine in der Kälte noch nach 24 Stunden nicht nachdunkelnde, citronengelbe Fällung. Sind nur geringe Mengen von Thiosulfat beigemengt, so tritt bei der Fällung mit salpetersaurem Silber fast momentan Schwärzung ein, und ebenso wird die gelbe Quecksilberverbindung nach wenig Augenblicken geschwärzt.

Lässt man die nach Wackenroder dargestellte, wässrige Tetrathionatlösung dagegen nur kurze Zeit nach dem Filtriren stehen und fällt dieselbe dann erst mit Alkohol vollständig aus, so besteht der seideglänzende Niederschlag in der That aus einem Gemisch von Baryumtetrathionat mit etwas Baryumthiosulfat. Die klare wässrige Lösung desselben zeigt fast augenblicklich Schwärzung bei der Fällung mit salpetersaurem Silber.

Durch Lösen des Gesammtniederschlages in wenig

Wasser blieb der grösste Theil des beigemengten Baryumthiosulfats zurück, und aus dem Filtrate konnte durch partielle Fällung mit Alkohol der Rest dieses in letzterem fast unlöslichen Salzes entfernt werden. Die abfiltrirte Lösung wurde dann erst vollständig mit Alkohol übersättigt, und der in Wasser nun überaus leicht lösliche, krystallinische Niederschlag zeigte jetzt mit salpetersaurem Silber die gelbe, beständigere Fällung und ergab dem entsprechend bei der Analyse auch die Zusammensetzung des tetrathionsauren Baryts $BaS_4O_6 + 2H_2O$.

0,386 Grm. lufttrocknen Salzes gaben nach der Oxydation spontan: 0,223 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,131 Grm. Ba und 0,0806 Grm. S; im Filtrate mit $BaCl_2$ gefällt: 0,6606 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0907 Grm. S.

Berechnet auf $S_4O_6Ba+2H_2O$:		Gefunden:
S_4 = 128	32,24%	31,42 Grm. S
Ba = 137	34,51 „	33,93 „ Ba

Um die Tetrathionsäure der Wackenroder'schen Lösung mit der synthetisch durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfate erhaltenen vergleichen zu können, haben wir nach der letzteren Methode tetrathionsauren Baryt dargestellt. Dieser krystallisirt bekanntlich ebenfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser, wenn man eine wässrige Lösung mit Alkohol fällt.

Die Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen Baryumtetrathionats wurde durch eine Barytbestimmung controllirt:

0,523 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation 0,805 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1793 Grm. Ba.

Berechnet auf $S_4O_6Ba+2H_2O$:		Gefunden:
Ba = 137	34,51%	34,28% Ba.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Salze zeigten die in Folgendem angegebenen, vollständig übereinstimmenden Eigenschaften.

Das mit Alkohol ausgefällte Produkt besteht aus einem silberglänzenden Gewebe feiner, gut ausgebildeter Krystalltäfelchen, welche, wie die Betrachtung im polarisirten Lichte ergiebt, klinobasischer Natur sind und fast ausnahmslos aus Zwillingsbildungen bestehen. Die Krystalle sind schon in

kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen nahezu unlöslich; von kochendem Alkohol werden ebenfalls nur sehr geringe Mengen Substanz aufgenommen.

Beide Salze zersetzen sich zwischen 100°—110°; Schwefel und schweflige Säure werden abgeschieden, und nach längerem Erhitzen besteht der Rückstand aus reinem Baryumsulfat. Die wässrige Lösung beider Körper zeigte salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gegenüber das beschriebene charakteristische Verhalten.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässrigen Lösung beim Erwärmen. Auch in dieser Beziehung verhielten sich die Substanzen vollkommen gleich.

Bekanntlich zersetzt sich die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung durch Stehen nach längerer Zeit vollständig. Dasselbe Verhalten zeigt der nach beiden Methoden gewonnene reine tetrathionsaure Baryt, wenn man ihn in wässriger Lösung sich selbst überlässt. Auch im Vacuum scheidet sich aus concentrirten Salzlösungen kein reines Tetrathionat mehr aus. Wir haben aber gefunden, dass die Lösungen beider Baryumtetrathionate in wenig Wasser im Reagensrohr über freier Flamme bis zu einem Punkte schnell eingekocht werden können, bei welchem nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeitsmenge in strahlenförmig gruppirten Nadelbüscheln krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist unveränderter, tetrathionsaurer Baryt. Sie löst sich überaus leicht und klar in Wasser auf und zeigt die angegebenen Reactionen. Ueberschreitet man aber den Augenblick, in welchem die Krystallisation beginnt, so zersetzt sich der ganze Inhalt momentan mit grosser Heftigkeit unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Darstellung von sauren tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung.

Versetzt man die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit einem gleichen Volum der ursprünglichen Säure, filtrirt und dampft anfangs auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum ein, so erhält man an Stelle der von

Lewes[1]) durch halbe Neutralisation gewonnenen zahlreichen Tetrathionate und Pentathionate ganz glatt die betreffenden sauren Salze der Tetrathionsäure. Der durch Eindunsten im Vacuum erhaltene feste, krystallinische Rückstand wurde auf dem Teller abgesaugt, getrocknet und aus absolutem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt.

Von der Tetrathionsäure sind bisher noch keine sauren Salze dargestellt worden. Das Zink- und Mangansalz wurden durch Neutralisiren von Wackenroder's Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink, resp. kohlensaurem Manganoxydul dargestellt und genau untersucht. Beide Salze zeigten übereinstimmende Eigenschaften. Das Kupfersalz verhält sich dagegen etwas abweichend. Im Allgemeinen sind die sauren Salze der Tetrathionsäure beständiger, als die neutralen. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von einander, dass die ersteren auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Saures tetrathionsaures Zink $(S_4O_6H)_2Zn$.

Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln. Durch Eindunsten der wässrigen Lösung scheiden sich auf dem Objectträger fächerförmige, anisotrope Krystallbüschel aus. Das Salz ist etwas hygroskopisch; reagirt stark sauer und ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich wenig über 100°. Die concentrirte wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von Kalilauge in der Kälte Schwefel aus, durch Mineralsäuren wird sie erst bei anhaltendem Kochen zersetzt. An und für sich ist dieselbe beim schnellen Eindampfen vollkommen beständig. Ueberschreitet man beim Einkochen den Punkt, an welchem die Ausscheidung beginnt, so zersetzt sich die Flüssigkeit mit grosser Heftigkeit in derselben Weise wie die neutralen Salzlösungen. Hierbei wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wie von Curtius[2]) angegeben worden ist.

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

1. 0,2999 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,0161 Grm. H_2O, entsprechend 0,00179 Grm. H. 0,5695 Grm. gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und geglüht: 0,0897 Grm. ZnO, entsprechend 0,072 Grm. Zn. 0,4465 Grm. gaben nach der Oxydation mit $BaCl_2$ gefällt: 1,5998 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,2197 Grm. S.

2. 0,3213 Grm. gaben in Wasser gelöst und nach dem Ansäuren mit Natriumcarbonat gefällt: 0,0502 Grm. ZnO, entspr. 0,0402 Grm. Zn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Zn$:		Gefunden:	
		1.	2.
$S_8 = 256$	49,71% S	49,20% S	—
$O_{12} = 192$	37,29 „ O	37,57 „ O	—
$H_2 = 2$	0,38 „ H	0,59 „ H	—
$Zn = 65$	12,62 „ Zn	12,64 „ Zn	12,51% Zn
Mol.-Gew. = 515	100,00%	100,00%	

Saures tetrathionsaures Manganoxydul $(S_4O_6H)_2Mn$.

Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen Nadelbüscheln; zerfliesslich mit Wasser und Alkohol. Die übrigen Eigenschaften entsprechen vollständig denjenigen des Zinksalzes.

0,3001 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,0151 Grm. H_2O, entsprechend 0,00167 Grm. H.

0,202 Grm. gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung: 0,7385 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1014 Grm. S, und nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums mit verdünnter Schwefelsäure durch Fällen mit Na_2CO_3 und Glühen: 0,0878 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0211 Mn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Mn$:		Gefunden:
$S_8 = 256$	50,69% S	50,20% S
$O_{12} = 192$	38,03 „ O	38,81 „ O
$H = 2$	0,39 „ H	0,55 „ H
$Mn = 55$	10,89 „ Mn	10,44 „ Mn
Mol.-Gew. = 505	100,00%	100,00%

Wir haben auch die Kupfersalze der Wackenroder'schen Flüssigkeit durch Neutralisiren mit basischem Kupfercarbonat hergestellt. Das neutrale Salz wurde aus concentrirter wässriger Lösung anfangs durch Alkohol als Oel abgeschieden, welch' letzteres dann auf weiteren Zusatz von reinem Alkohol in prächtigen, himmel-

blauen Kryställchen erstarrte. Dieselben färbten sich jedoch im Vacuum sehr rasch dunkelbraun. Die wässrige Lösung des sauren Salzes zersetzt sich durch anhaltendes Kochen im Gegensatz zum sauren tetrathionsauren Zink- und Mangansalz, indem die Basis in Form einer Schwefelverbindung schliesslich vollständig abgeschieden wird. Das saure Filtrat wurde darauf mit Barytwasser versetzt, und überschüssiges Baryum durch Einleiten von Kohlendioxyd in die heisse Lösung entfernt. Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten Baryumthiosulfat in grossen Tafeln aus. Durch Eindampfen der Flüssigkeit wurden weitere Mengen desselben Salzes erhalten.

0,1511 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation 0,1311 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0771 Grm. Ba.

Berechnet auf $BaS_2O_3+H_2O$:		Gefunden:
Ba = 137	51,31% Ba	51,02% Ba.

Auch beim Eindampfen der sauren Kupfersalzlösung auf dem Wasserbade tritt partielle Abscheidung von Schwefelkupfer ein. Das concentrirte Filtrat erstarrte über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Aether das Salz in kleinen hellblauen Kryställchen niedergeschlagen, welche sich im Vacuum rasch gelb färbten. Diese Substanz ist nach der Analyse nicht mehr reines saures tetrathionsaures Kupfer. Die Zahlen stimmten annähernd mit denen des sauren trithionsauren Kupfers überein.

Bemerkenswerth ist, dass saures tetrathionsaures Kupfer gegen Alkohol noch viel empfindlicher ist, wie gegen Wasser. Während die wässrige Lösung über Schwefelsäure ohne Veränderung concentrirt werden kann, zersetzt sich die alkoholische schon in der Kälte nach wenig Augenblicken unter Abscheidung eines dichten Niederschlages von Schwefelkupfer.

Erlangen, chem. Laborat. d. Universität, Juli 1887.[1])

[1]) Bei der Redaction eingegangen am 19. Januar d. J. D. Red.

Ueber Glycocolläther;

von

Theod. Curtius und **Franz Goebel.**

Das Glycocoll ist seit 67 Jahren bekannt. Man hat es aus natürlich vorkommenden Stoffen abscheiden und künstlich darstellen können. Man weiss, dass das Glycocoll ein Abkömmling der Essigsäure ist, in welcher ein Methylwasserstoffatom durch Amid vertreten ist, und man stellt es als Prototyp aller Amidosäuren hin, weil es in umfangreichem Maasse die Fähigkeit besitzt, mit Basen, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Trotz alledem war man der Enträthselung zahlreicher eigenthümlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Substanz niemals näher gekommen. Man kannte weder ihre Molekulargrösse, noch diejenige ihrer Verbindungen. Das Glycocoll musste, seiner Abstammung gemäss, als eine Säure aufgefasst werden, und doch schienen sich der Darstellung der gewöhnlichen Derivate, welche die Säurenatur eines organischen Körpers documentiren, wie der Aether, des Amids, aussergewöhnliche Schwierigkeiten entgegen zu stellen, Eigenschaften, welche mit der Definition des Glycocolls als Amidoessigsäure nicht unmittelbar in Einklang zu bringen waren. Wir begegnen daher schon frühzeitig[1]) der Vermuthung, dass das Glycocoll eine Vereinigung von wenigstens zwei Molekülen Amidoessigsäure repräsentire, welche mit Hülfe des fünfwerthig gewordenen Stickstoffs der Amidogruppe zu einem ammonsalzartigen Körper verbunden seien. Welche Molekulargrösse dieser Säure nun in der That zukommt, lässt sich nicht entscheiden, da dieselbe erst unter völliger Zersetzung bei unverhältnissmässig hoher Temperatur schmilzt. Es schien deshalb wünschenswerth, zunächst Derivate dieser Säure darzustellen, deren Molekulargrösse festgestellt werden konnte, deren Eigenschaften aber,

[1]) Strecker: Ann. Chem. 65, 180.

falls ihr Molekül der einfachen Zusammensetzung der Amidoessigsäure wirklich entsprach, wesentlich andere sein mussten, als die der complicirter zusammengesetzten, als Glycocoll bekannten Substanz.

In dieser Absicht hat der eine von uns[1]) schon vor 4 Jahren einen Aether der Amidoessigsäure dargestellt.

Angaben über einen Glycocoläther fanden sich allerdings schon 20 Jahre früher in der Literatur vor. v. Schilling[2]) stellte im Jahre 1863 die ersten Versuche an, um ein Alkoholradical in das Glycocoll einzuführen. Es gelang ihm dieses durch Erhitzen von Glycocoll, Jodäthyl und absolutem Alkokol in zugeschmolzenen Röhren bei 100°—120°. Aus den Reactionsprodukten isolirte er das jodwasserstoffsaure Salz eines einfach äthylirten Glycocolls. Dieses wurde mit Silberoxyd in der Kälte zerlegt, worauf eine noch silberhaltige, alkalisch reagirende Verbindung über Schwefelsäure auskrystallisirte.

Diese krystallinische Silberverbindung lieferte, nach dem Entfernen des Silbers durch Schwefelwasserstoff, durch Verdunsten im Vacuum, eine alkalisch reagirende Base in durchscheinenden Kryställchen, welche mit Platinchlorid eine krystallisirbare Verbindung ergab. Als er dagegen die vom Silber befreite Lösung auf dem Wasserbade eindampfte, schied sich wieder Glycocoll aus.

Kraut und Hartmann[3]) haben diese Versuche v. Schilling's wiederholt. Sie zerlegten die oben beschriebene jodwasserstoffsaure Verbindung des Glycinäthers von v. Schilling durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Silberoxyd. Hierbei destillirte Alkohol über, und der Rückstand erwies sich nach der Beseitigung des Silbers als Glycocoll. Kraut und Hartmann zogen daraus den Schluss, dass der Glycinäther nur in Verbindung mit Säuren beständig sei. Dass hier wirklich Glycinäther, nicht etwa Aethylglycocoll vorlag, erklärten sie aus dem leichten Zerfalle der Base beim Kochen mit Silberoxyd in Alkohol und Glycocoll. Dieselbe jod-

[1]) Curtius: Ber. 16, 754.
[2]) Ann. Chem. 127, 97.
[3]) Das. 133, 100ff.

wasserstoffsaure Verbindung wurde von v. Schilling, Kraut und Hartmann durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycin bei Gegenwart von absolutem Aethylalkohol erhalten. v. Schilling, welcher diesen Weg zur Darstellung des Glycocollmethyläther einschlug, vermuthete mit Recht, dass die erhaltene jodwasserstoffsaure Verbindung, welche dieselbe empirische Zusammensetzung ergab, wie die aus Jodäthyl, Glycin und absolutem Aethylalkohol erhaltene, der jodwasserstoffsaure Methyläther eines ausserdem am Stickstoffatom einfach methylirten Glycins sein müsse; Kraut und Hartmann wiesen indessen später nach, dass beide Verbindungen identisch und zwar jodwasserstoffsaurer Glycocoläther seien, indem bei der Einwirkung von Jodmethyl auf absoluten Aethylalkohol zunächst Umsatz in Jodäthyl und Methylalkohol eintritt.

Zur Identificirung dieser beiden Verbindungen des Aethylglycins und jenes postulirten Dimethylglycins diente ihnen die salzsaure Verbindung, welche sie durch Umsetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber darstellten. Sie geben ferner auch an[1]), das salpetersaure Salz in krystallinischem Zustande erhalten zu haben.

Während aus Jodäthyl und freiem Glycocoll unzweifelhaft Salze von Glycinäthyläther erhalten wurden, gelang es niemals, durch Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber — ein gewiss sehr nahe liegender Versuch — Glycocoläther oder ein Salz desselben darzustellen. Vielmehr verlief die Einwirkung des Jodalkyls auf Glycinsilber derart, dass zwar auch das Carboxyl, meistens aber gleichzeitig die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe alkylirt wurden, und diese Verbindungen ausserdem noch ein Molekül Jodalkyl addiren konnten. Auf diese Weise stellte Kraut durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycinsilber den Aethyläther des diäthylirten Glycocolls und die Verbindung dieses Körpers mit Jodäthyl dar.[2]) Aus Glycinsilber und Methyljodid wurde von demselben das Jodid des Betaïns erhalten.

[1]) Ann. Chem. 133, 103. Anmerkung.
[2]) Das. 182, 172, 176.

Auch Heintz[1]) ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber, -kupfer oder -blei einen Aether des Glycocolls darzustellen. Ebenso wenig[2]) glückte es aber diesem Forscher, durch Einwirkung von Jodäthyl auf freies Glycocoll dasjenige krystallisirende Produkt zu erhalten, welches v. Schilling[3]) als Glycocoläther beschrieben hatte.

Bis zum Jahre 1876 waren demnach von Kraut und Hartmann von Glycocolläther derivaten die salzsaure, jodwasserstoffsaure und salpetersaure Verbindung des Aethyläthers untersucht worden, während v. Schilling den freien Glycocoläther als krystallisirte, alkalisch reagirende Verbindung beobachtete, aber niemals analysirte. Kraut und Hartmann gelang die Darstellung des freien Aethers aus den Salzen nicht, und ebensowenig war es, wie gesagt, Heintz gelungen, den Schilling'schen Versuch, den freien Aether darzustellen, mit Erfolg zu wiederholen.

Im Jahre 1882 nahm der eine von uns die Versuche zur Darstellung des Glycocoläthers von Neuem auf. Derselbe hatte nämlich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber näher studirt und gefunden, dass dabei, neben der Bildung von Hippursäure, noch eine ähnliche complexe Reaction verlaufe — hier natürlich unter Bildung mannigfaltiger zusammengesetzter Säuren — wie dieses bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Glycocollsilber ja auch der Fall ist. Das Glycinsilber scheint sich also in der That nicht dazu zu eignen, die Einführung von Alkylen, resp. Acidylen in einfacher, übersichtlicher Weise zu gestatten. Dasselbe hatte Heintz[4]) vom Kupfer- und Blei-, Dessaignes[5]) vom Zinksalz des Glycocolls nachgewiesen. Offenbar hat dieser complicirte Verlauf jener Reaction seinen Grund darin, dass die erwähnten Metalle, namentlich Silber, nicht Wasserstoffatome im Carboxyl, sondern im Amid des Glycins substituiren.

---

[1]) Ann. Chem. 146, 220.
[2]) Das. 146, 223. [3]) Das. 128, 100. [4]) Das. 146, 224.
[5]) Das. 87, 225.

Es sollten deshalb Alkalisalze zu dieser Reaction herangezogen werden, weil man erwarten durfte, dass Natrium oder Kalium jedenfalls die Carboxylgruppe befriedigen würden, Glycinkalium also, der Einwirkung von Jodalkylen unterworfen, mit grösserer Wahrscheinlichkeit normalen Glycocoläther entstehen lassen würde, wie die am Stickstoff substituirten Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen.

Indessen ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass von den Salzen des Glycocolls weder die mit Natrium und Kalium, noch mit Baryum, noch mit Thallium im krystallinischen Zustande erhalten werden konnten[1]), ja dass sogar das Zinksalz[2]), dessen Element den Schwermetallen beträchtlich näher steht, in wässriger Lösung durch Kochen schon wieder in seine Componenten zerfällt, Beobachtungen, welche früher von Horsford[3]) und Dessaignes[4]) gemachten direct widersprachen. Da demnach keine für die Einwirkung von Jodmethyl im gewünschten Sinne geeigneten Salze des Glycocolls erhalten werden konnten, die freien Aether ferner nach der Beobachtung von v. Schilling sowohl, wie von Kraut und Hartmann ausserordentlich unbeständiger Natur sein sollten, so versuchte der eine von uns die Amidogruppe des Glycocolls zunächst durch ein möglichst einfach zusammengesetztes Säureradical zu schützen, um durch Aetherificirung des nun erhaltenen Acidylglycins einen substituirten Glycinäther darzustellen, dessen Eigenschaften einerseits dem nicht substituirten Glycinäther in manchen Beziehungen nahe stehen mussten, von welchem man andrerseits aber eventuell durch nachträgliche Eliminirung des sauren Substitutes zum freien Glycinäther selbst gelangen konnte.

Der eine von uns stellte deshalb zunächst das schon von Kraut und Hartmann[5]) aus Glycinsilber und Acetylchlorid nach Analogie der Dessaignes'schen Hippursäuresynthese aus Glycinzink und Benzoylchlorid gewonnene Acetylglycocoll von Neuem dar. Nachdem sich indessen dabei ergeben hatte, dass auch hier das Silbersalz des Gly-

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 158. [2]) Das. **26**, 162.
[3]) Ann. Chem. **60**, 33. [4]) Das. **82**, 236. [5]) Das. **133**, 105.

cins einen zum grössten Theil sehr complexen Verlauf der Reaction bewirkte, gelang es ihm in der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Glycocoll eine sehr bequeme Methode zur leichten und ergiebigen Darstellung von Acetylglycin aufzufinden. Unterwarf man letzteres nun der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, so war zu erwarten, dass die jetzt geschützte Amidogruppe des Glycins eine glatte Bildung von Acetamidoessigäther gestatte, während man bei dem analogen Versuche mit freiem Glycin noch zweifelhaft sein konnte, ob die Einwirkung eines Gemisches von Alkoholen und Mineralsäuren nicht in ähnlicher Weise wieder eine gleichzeitige Alkylirung am Stickstoff veranlassen würde, wie dieses ja bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber oder auf freies Glycin thatsächlich der Fall ist. Letzterer Versuch, das Glycin und überhaupt eine Amidosäure auf dem so selbstverständlich gegebenen Wege mit Alkohol und Mineralsäuren zu ätherificiren, scheint merkwürdiger Weise vor dem Jahre 1882 niemals gemacht worden zu sein, obwohl derselbe in jedem Falle unmittelbar und quantitativ, wie aus den späteren Beobachtungen des einen von uns hervorgeht, hätte zum Ziele führen müssen.

Eines einzigen, leider unverstandenen und von späteren Forschern unbemerkt gebliebenen alten Versuches von Horsford[1]) wird im Weiteren noch gedacht werden.

Der Versuch, Acetylglycin auf dem erwähnten Wege zu ätherificiren, gelang vollkommen.

Die Acetursäureäther wurden als unzersetzt siedende, krystallinische Substanzen erkannt und beschrieben.[2]) Letztere Thatsache legte die Vermuthung nahe, dass auch die Aether des Glycocolls selbst, wenn es einmal gelang dieselben im freien Zustande darzustellen, viel grössere Beständigkeit besitzen würden, als man nach jener einzigen vorher erwähnten Beobachtung von v. Schilling erwarten musste. Die Aether der Hippursäure, des Benzoylglycocolls, sieden unter völliger Zersetzung, die des Acetylglycocolls dagegen destilliren bei

[1]) Ann. Chem. 60, 20.
[2]) Ber. 17, 1664.

gewöhnlichem Luftdrucke unverändert über, von dem Glycocoläther selbst durfte man ein Gleiches erwarten.

Um die Acetylgruppe aus diesen Aethern wieder zu eliminiren, erhitzte der eine von uns die salzsaure, alkoholische Lösung derselben und fand, dass hierbei in der That die Verbindung nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.NH.CH_2.COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH + HCl = HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + CH_3.COO.C_2H_5$$

ein Molekül Alkohol aufnahm, dass die Acetylgruppe als Essigäther abgespalten wurde, und nach dem Eindampfen die berechnete Menge an salzsaurem Glycinäther zurückblieb.

Dieser Körper war identisch mit dem von Kraut aus Glycocoll, Jodäthyl und Alkohol, und Umsatz des jodwasserstoffsauren Salzes mittelst Chlorsilber erhaltenen Produktes von der Zusammensetzung $C_4H_9NO_2.HCl$.[1])

Nach diesen Resultaten lag nichts näher, als das Glycocoll selbst mit Alkohol und Salzsäure zu ätherificiren, Versuche, welche vollständig und ausserordentlich leicht zum Ziele geführt haben, ja es ergab sich, dass man nur das so bequem zu erhaltende salzsaure Glycocoll in Alkohol zu suspendiren und Salzsäuregas einzuleiten brauchte, um salzsauren Glycocoläther, je nach der Natur des angewandten Alkohols, in berechneter Menge zu erhalten.

Der eine von uns brachte eine concentrirte Lösung dieser salzsauren Verbindungen mit der berechneten Menge Silberoxyd zusammen, schüttelte die Lösung mit Aether aus und erhielt nach dem Trocknen mittelst kohlensauren Kalis und Verdunsten des Aethers durch trockne Luft ein farbloses, stark basisches, flüchtiges Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnerndem Geruch.[2]) Wurde dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure eingedampft, so resultirte salzsaurer Glycocoläther vom Schmelzpunkt 144° ohne Nebenprodukte. Es war somit ein Beweis dafür geliefert, dass die mittelst Silberoxyd abgeschiedene Base in der That ein Glycocoll

[1]) Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 144°, nicht bei 187°.
[2]) Ber. 16, 754.

repräsentirte, in welchem an Stelle von einem Wasserstoffatom Aethyl getreten war. Die Methode, dieses Oel aus der salzsauren Verbindung abzuscheiden, wurde später dadurch beträchtlich verbessert[1]), dass man die Gegenwart von Wasser völlig ausschloss, indem salzsaurer Glycinäther mit Silberoxyd in trocknem Aether suspendirt, einige Stunden geschüttelt, filtrirt und die ätherische Lösung über Baryumoxyd getrocknet wurde. Der Siedepunkt der Base lag bei 149°.

Da ein von Heintz[2]) aus Chloressigsäure und Aethylamin dargestelltes Monoäthylglycocoll ganz andere Eigenschaften besitzt, indem dasselbe in zerfliesslichen Blättern krystallisirt, die über 160° unter Zersetzung schmelzen, so durfte man annehmen, dass das erhaltene Oel wirklich Glycinäthyläther sei, trotzdem diese Verbindung gänzlich verschieden von dem von v. Schilling als Glycinäthyläther beschriebenen Körper war, sowohl was dessen physikalische Eigenschaften, als auch dessen chemisches Verhalten betrifft.

Die Annahme Kraut's[3]), dass die Aether des Glycocolls, aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden, sofort in Glycocoll und den betreffenden Alkohol zerfallen, konnte nicht bestätigt werden. Der freie Glycinäther schien zwar eine unbeständige Verbindung zu sein, er zersetzte sich indessen nicht unter Rückbildung von Glycocoll bei Gegenwart von Wasser, sondern zerfiel nach der Gleichung:

$$NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5 = NH . CH_2 . CO + C_2H_5 . OH$$

in Glycocollanhydrid und Alkohol.

Ausserdem wurde bei dieser Zersetzung noch das Auftreten einer stickstoffreichen, in kaltem Wasser schwer löslichen, hoch schmelzenden Base beobachtet, welche die Biuretreaction giebt.

Darstellung von salzsaurem Glycocoll aus Hippursäure.

In einem grossen Kolben werden 500 Grm. Hippursäure mit 2 Liter concentrirter, reiner Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist die

[1]) Ber. 17, 957. Anmerkung. [2]) Ann. Chem. 129, 35; 132, 1.
[3]) Das. 177, 267.

Operation vollständig beendet. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure ist nothwendig, um die nach einigem Kochen sich ölig ausscheidende Benzoësäure wieder grösstentheils in Lösung zu bringen. Bei geringerer Flüssigkeitsmenge sammelt sich letztere in geschmolzenem Zustande als dunkel gefärbte, dichte Schicht auf der Oberfläche der wässrigen Lösung an und veranlasst häufig ein derartiges Stossen des Kolbeninhalts, dass unter Umständen der ganze Inhalt mit einem Male explosionsartig herausgeschleudert werden kann. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirt, letztere zerkleinert und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Das erhaltene Filtrat wird auf etwa $^1/_2$ Liter eingedampft und behufs Entfernung noch vorhandener, gelöster Benzoësäure mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Aether getrennte Lösung wird weiter auf dem Wasserbade concentrirt, bis dieselbe in der Wärme anfängt, fest zu werden. Man lässt nun einige Stunden erkalten, presst den festen Krystallkuchen von salzsaurem Glycin in einem Trichter über Glaswolle gut ab und wäscht mit absolutem Alkohol zwei bis drei Mal aus. Das schneeweisse, grob krystallisirte Produkt besteht aus ganz reinem salzsaurem Glycin.

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen bei der angegebenen weiteren Behandlung wiederholt neue Mengen an salzsaurem Glycin, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol sofort rein erhalten werden können. Erst die letzten sehr geringen Mengen Mutterlauge werden dunkelroth gefärbt. Aus denselben können aber immer wieder, falls man das Eindampfen jedesmal nur so weit treibt, bis ein Tropfen Flüssigkeit an einem Glasstabe nach dem Herausnehmen eben krystallinisch erstarrt, kleine Mengen an reiner Substanz gewonnen werden, da alle Verunreinigungen durch Alkohol von den Krystallen vollständig entfernt werden.

Die Ausbeute beträgt bis zu 90% der Theorie.

Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus salzsaurem Glycocoll.

Zur Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus salzsaurem Glycin eignet sich am besten folgendes Verfahren: 100 Grm. fein zerriebenes Salz werden in etwa $^1/_2$ Lit. absolutem Alkohol suspendirt, und so lange getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich das salzsaure Glycin völlig gelöst hat. Das Auflösen unterstützt man durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Sobald die Auflösung eingetreten ist, ist auch die Aetherificirung vollständig beendet. Beim Abkühlen erstarrt die alkoholische Lösung völlig zu einer festen Masse weisser Krystallnadeln. Dieselben werden über Glaswolle abgepresst, zweimal mit wenig kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen, auf Thontellern an der Luft getrocknet und schliesslich auf dem Wasserbade in einer geräumigen Porcellanschale von jeder Spur noch anhaftender Salzsäure befreit. Die alkoholischen Mutterlaugen erstarren nach dem Eindampfen von Neuem und vervollständigen die Ausbeute an salzsaurem Glycinäther derart, dass man dieselbe als nahezu der theoretischen Menge entsprechend bezeichnen kann.

Diese Methode hat für die Darstellung sämmtlicher Aetherchlorhydrate des Glycins wie der übrigen fetten Amidosäuren Gültigkeit.[1])

Die Chlorhydrate der Glycinäther sind etwas hygroskopische Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche schon in kaltem Alkohol leicht löslich sind. Die meisten dieser Verbindungen zeigen einen scharfen Schmelzpunkt.

Glycinmethylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2CH_3.$$

Grosse anisotrope Prismen, welche bei 175° schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Aethyläther. Giebt ein in orangegelben, grossen Tafeln sich ausscheidendes Platinsalz, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

---

[1]) Curtius: Ber. 17, 918.

0,2837 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 30,3 Ccm. N bei 24 und 716 Mm.; entspr. 0,03196 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_3H_8NO_2Cl$:		Gefunden:
N = 28	11,15% N	11,27% N

Glycinäthylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$$

schmilzt bei 144°. Lange, anisotrope, farblose Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Das Platinsalz krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und zwischen 211° und 212° schmelzen.

0,2734 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,3419 Grm. CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O; entspr. 0,09324 Grm. C u. 0,02009 Grm. H.

0,2287 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 20,1 Ccm. N bei 7° und 721,5 Mm.; entspr. 0,02314 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,5293 Grm. gaben 0,5372 Grm. AgCl + 0,0068 Grm. Ag = 0,546242 Grm. AgCl.

0,7015 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,7150 Grm. AgCl + 005 Grm. Ag = 0,7216 Grm. AgCl.

Berechnet auf $C_4H_{10}NO_2Cl$:			Gefunden:	
C_4 = 48	34,43% C		34,10% C	—
H_{10} = 10	7,17 „ H		7,85 „ H	—
N = 14	10,03 „ N		10,12 „ N	—
O_2 = 32	22,92 „ O		22,89 „ O	—
Cl = 35,5	25,45 „ Cl		25,54 „ Cl	25,45 Cl
Mol.-Gew. = 139,5	100,00%		100,00%	—

Glycinallylätherchlorhydrat krystallisirt nur schwierig. Flimmernde Blättchen, welche zwischen 170° und 180° schmelzen. Ziemlich schwer in kaltem Alkohol löslich.

Glycinamylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2C_5H_{11}$$

blieb über Kali syrupös. Der Syrup gab mit Natriumnitrit Diazoessigsäureamyläther, woraus die angegebene Zusammensetzung des Chlorhydrates sich ergiebt.

Ueber die Stellung des Alkyls im Glycinäther.

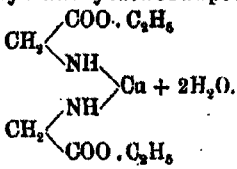
Obwohl in der Entstehung von Diazoessigäther aus den beschriebenen Verbindungen ein directer Beleg dafür zu liegen scheint, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf

salzsaures Glycocoll die Carboxylgruppe wirklich alkylirt wird, da eine Wanderung des Alkyls aus der Amidogruppe zum Carboxyl bei diesem Processe höchst unwahrscheinlich ist, so war es doch wünschenswerth, womöglich weitere Beweise für die Stellung des Alkyls in diesen Verbindungen zu erbringen.

Da in den Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen, von welchen eine grosse Reihe bekannt ist, das Metall höchst wahrscheinlich Wasserstoffatome des Amids ersetzt, da ja, wie bereits erwähnt wurde, der eine von uns [1]) nachgewiesen hat, dass Salze des Glycins mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht existiren, war zu erwarten, dass die Glycinäther sich mit Silber, Kupfer und ähnlichen Elementen vereinigen könnten. Diese Vermuthung wurde bestätigt, indem Aetherkupfersalze entstehen, wenn man salzsauren Glycinäther mit Kupferoxydhydrat behandelt.

Salzsaurer Glycinäther wird mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat längere Zeit gekocht. Das dunkelblau gefärbte Filtrat hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbad und schliesslich im Vacuum himmelblaue, warzenförmige Krystalldrusen, welche durch Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden.

Glycinäthylätherkupfer:



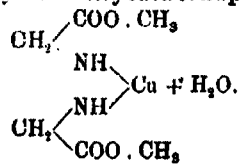
Krystallisirt aus Wasser in ultramarinblauen Tafeln, welche bei 120° anfangen Wasser zu verlieren. Bei 165° war das Salz erst wasserfrei, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

0,165 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 165° erhitzt 0,0180 Grm. H_2O und nach dem Glühen 0,04 Grm. CuO, entsprechend 0,034 Grm. Cu.

[1]) A. u. O.

Berechnet auf $C_8H_{16}N_2O_4Cu+2H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63,4	20,89 % Cu	20,60 % Cu
$2H_2O$ = 36	11,53 „ H_2O	10,96 „ H_2O

Glycinmethylätherkupfer:



Krystallisirt aus Wasser in himmelblauen Nadeln, welche bei 100° anfangen Wasser zu verlieren und bei 150° wasserfrei sind. Ueber 150° tritt Zersetzung ein. Die Krystalle sind in kaltem Wasser leicht löslich.

0,290 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 150° erhitzt 0,0250 Grm. H_2O und nach dem Glühen 0,09 Grm. CuO, entsprechend 0,0718 Grm. Cu.

Berechnet auf $C_6H_{12}N_2O_4Cu+H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63,4	24,63 % Cu	23,76 % Cu
H_2O = 18	6,99 „ H_2O	8,62 „ H_2O.

Aus der Bildung dieser Kupfersalze geht hervor, dass die Aether des Glycins wie das Glycocoll selbst die Fähigkeit besitzen, sich mit Säuren und mit Basen zu vereinigen. Die letztere Eigenschaft spricht sowohl dafür, dass die Substitution durch Schwermetalle im Glycocoll selbst in der Amidgruppe stattfindet, als auch, dass salzsaures Glycin durch Alkohol wirklich im Carboxyl äthylirt wird.

Für den letzteren Umstand haben wir noch einen weiteren Beweis dadurch zu erbringen versucht, dass salzsaurer Glycinäther mit Basen der Destillation unterworfen wurde.

Glycocoll liefert bei der Destillation mit Aetzbaryt bekanntlich neben Kohlensäure nicht unbeträchtliche Mengen von Methylamin. Dieser Zerfall in Methylamin und Kohlensäure ist indessen keineswegs ein glatter. Es entstehen neben viel Ammoniak, auch hochsiedende, roth gefärbte Basen, welche unerträglichen Geruch besitzen. Falls das äthylirte Glycocoll analoge Reaction zeigte, musste, wenn die Aethylirung sich am Stickstoff vollzogen hatte, nach der Gleichung:

$$C_2H_5.NH.CH_2.COOH = C_2H_5.NH.CH_3 + CO_2,$$

d. h. Aethylmethylamin, entstehen. Lag aber wirklich Glycinäther vor, so durfte man erwarten, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH_2.CH_2.C_2H_5 + CO_2$$

verlaufen, demnach Propylamin überdestilliren würde. Das Experiment hat die letztere Vermuthung vollkommen bestätigt.

Glycinäthylätherchlorhydrat zerfällt, mit wasserfreier Soda destillirt, unter Abscheidung von Chlornatrium in Normal-Propylamin und Kohlensäure.

Trockner salzsaurer Glycocoläther wird mit der vierfachen Menge wasserfreier Soda innig gemengt und in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen. Schon bei sehr gelindem Erhitzen destillirten in die gekühlte Vorlage beträchtliche Mengen einer öligen, aminartig riechenden Flüssigkeit über. Man setzt die Operation so lange fort, bis die weisse Masse in der Retorte roth geworden ist, eine Farbenwandlung, welche sich von aussen her durch die ganze Menge der Substanz allmählich vollzieht. Infolge der mit übergehenden Kohlensäure erstarrt das Oel in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche das kohlensaure Salz der Base repräsentirt. Am Schlusse der Operation gehen kleine Mengen derselben rothen, öligen Basen über, welche man auch bei der Zersetzung von Glycocoll mit Aetzalkalien beobachtet.

Der Inhalt der Vorlage wird in viel Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die dunkel violettroth gefärbte, krystallinische Masse wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene Produkt scheidet sich aus Wasser in langen, spiessigen Krystallen aus, welche bei 157°—158° schmelzen. Der Schmelzpunkt des salzsauren Normalpropylamins liegt nach den Angaben von Topsoë bei 155°—158°.

Die Analyse bestätigte die erwarte Zusammensetzung.

0,1180 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben mit $AgNO_3$ gefällt: 0,1769 Grm. AgCl, entsprechend 0,01358 Grm. Cl.

0,1672 Grm. Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 15° und 740 Mm. 21 Ccm. N, entsprechend 0,02393 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1095 Grm. Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,150 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O, entsprechend 0,04093 Grm. C und 0,0110 Grm. H.

Berechnet auf $HCl.NH_2.C_3H_7$:		Gefunden:
N = 14	14,65 % N	14,31 % N
C_3 = 36	37,69 „ C	37,37 „ C
H_{10} = 10	10,46 „ H	10,04 „ H
Cl = 35,5	37,20 „ Cl	36,94 „ Cl.
Mol.-Gew. = 95,5	100,00 %	98,66 %

Das bei der Destillation erhaltene Produkt ist also zweifellos salzsaures Propylamin.

Der Process verläuft demnach wirklich im Sinne der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COOC_2H_5 = NH_2.C_3H_7 + CO_2.$$

Destillirt man salzsauren Glycocolläther dagegen mit Natronkalk, so tritt der Stickstoff vollständig als Ammoniak aus.

Salzsaurer Glycinmethyläther müsste sich bei der Destillation mit Soda ganz analog in Aethylamin und Kohlensäure umsetzen:

$$NH_2.CH_2.COO.CH_3 = NH_2.CH_2.CH_3 + CO_2.$$

Die Reaction verläuft in der That im Sinne dieser Gleichung, indessen viel weniger glatt, indem gleichzeitig sehr viel Ammoniak entsteht, so dass es sehr schwer ist, das salzsaure Aethylamin rein zu gewinnen. Da man aber durch Aetherificiren von Glycocoll mit anderen höheren Alkoholen die verschiedenen salzsauren Glycinäther erhalten kann, so ist durch die Destillation dieser salzsauren Aether mit Soda ein Mittel gegeben, um auf anderem Wege häufig schwer zugängliche primäre Amine nach Belieben darzustellen.

Darstellung des freien Glycinäthers.

In den Säuresalzen der Glycocolläther sind Säure und Base ungemein innig mit einander verbunden. Neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Soda in der Kälte bis zur

alkalischen Reaction, so scheidet sich beim Eindunsten der salzsaure Aether zum grössten Theil unverändert wieder aus. Derselbe krystallisirte aus Sodalösung in langen, centimeterdicken Prismen, welche bei 144° schmolzen.

Versucht man den Aether mit kaltem, wässrigem Alkali abzuscheiden, so erhält man beim Ausschütteln mit Aether nur geringe Ausbeute. Einerseits wird hier der grösste Theil des Aethers schon in der Kälte verseift, andererseits wird derselbe, da er in wässrigen Flüssigkeiten leicht löslich ist, der letzteren durch Aether nur in geringem Maasse entzogen. Der eine von uns hat deshalb schon Silberoxyd angewandt, um die Chlorhydrate zu zerlegen[1]), und zwar gelingt diese Zerlegung am besten, wenn man die Gegenwart von Wasser thunlichst vermeidet. Dieses gelingt, wie wir gefunden haben, am zweckmässigsten nach folgender Methode, welche zur Abscheidung des Aethyl- wie des Methyläthers in gleicher Weise anwendbar ist:

50 Grm. durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten und durch Trocknen bei 100° von jeder Spur überschüssiger Salzsäure befreiten salzsauren Glycinäthers werden mit 41,5 Grm. (für den salzsauren Methyläther mit 45,5 Grm.) ganz reinem trocknem Silberoxyd in fein zerriebenem Zustande in einen Schüttelcylinder von $^1/_2$ Lit. Inhalt gebracht und 300 Ccm. trockner, reiner Aether zugegeben. Schüttelt man die Masse mit dem Aether einige Zeit, so beginnt die Abscheidung von Chlorsilber, während aller in Freiheit gesetzte Glycinäther von dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Die Vollendung der Operation nimmt kaum mehr als zwei Stunden in Anspruch. Hat die Abscheidung des Chlorsilbers nach etwa halbstündigem Schütteln einmal begonnen — man erkennt dies daran, dass die anfangs pulverigen, festen Bestandtheile des Cylinderinhaltes zähe an der Glaswandung zu haften beginnen — so geht dieselbe bei weiterem Schütteln sehr rasch ihrem Ende entgegen.

Der ganze Inhalt des Cylinders wird auf ein geräumiges Filter gebracht und das zurückbleibende Chlorsilber mit reinem Aether mehrmals ausgewaschen.

[1]) A. a. O.

Da bei dem Processe:

$$2HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + Ag_2O = 2NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + 2AgCl + H_2O,$$

Wasser entsteht, wird die sehr verdünnte ätherische Lösung am besten über Baryumoxyd — kohlensaures Kali und Aetzkali eignen sich weniger gut zum Trocknen — mehrere Tage stehen gelassen.

Die ätherische Lösung wird nun, nachdem man das Baryumoxyd sorgfältig abfiltrirt hat, abdestillirt. Beim Concentriren der Lösung beobachtet man die Ausscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Chlorsilber, welches der Glycocoläther in ziemlicher Menge aufzulösen im Stande ist. Man unterbricht das Abdestilliren daher am besten, wenn der grösste Theil des Lösungsmittels übergegangen ist, lässt einen Tag stehen und filtrirt die vom ausgeschiedenen AgCl trübe gewordene Flüssigkeit noch einmal, ehe man den Glycinäther selbst fractionirt.

Zu erwähnen ist noch, dass jeder Ueberschuss von Silberoxyd zu vermeiden ist, da sich sonst ein Silbersalz des Glycinäthers bildet, aus welchem durch Zerlegen mit H_2S kein Aether regenerirt werden kann, da letzterer dabei sich schnell unter Bildung von Glycocoll zersetzt.

Der vom Lösungsmittel thunlichst befreite Glycinäther wird durch Destillation gereinigt, und zwar am besten bei vermindertem Luftdruck. Der Aethyläther geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu vollständig unzersetzt über. Der Methyläther muss dagegen im Vacuum fractionirt werden, falls man eine gute Ausbeute erzielen will. Das Thermometer steigt nach dem Verdunsten der letzten Spuren des Lösungsmittels rasch in die Höhe und bleibt constant, bis der letzte Tropfen übergegangen ist, ein Beweis, dass das Silberoxyd keine secundäre Reaction bei der Bildung des Glycinäthers veranlasst. Im Fractionskölbchen bleibt eine kleine Menge einer festen, röthlich gefärbten Masse zurück, welcher später noch gedacht werden soll. Die Ausbeute an reinem Aether beträgt bis 80%.

Glycocolläthyläther, $NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, bildet eine wasserhelle, stark basische Flüssigkeit, welche unter

748 Mm. Druck bei 148°—149°, unter 40 Mm. Druck bei 65° unzersetzt siedet. Dieselbe ist mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn etc. ebenso wie mit Wasser mischbar und besitzt einen eigenthümlichen aminartigen Geruch, welcher an frischen Cacao erinnert. Die Dämpfe riechen stechend. Glycocoläther ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, bildet mit Salzsäuregas dicke weisse Nebel und zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an. Beim Stehen an der Luft und in geschlossenen Gefässen verwandelt sich der Aether in eine feste weisse Masse, auf die wir im Weiteren noch zurückkommen werden. Mit reinem Aether verdünnt, lässt er sich in ganz reinem Zustande indessen längere Zeit aufbewahren. Der reine Aether wird bei −20° noch nicht fest.

1. 0,2575 Grm. Substanz gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,445 Grm. CO_2 und 0,2105 Grm. H_2O, entsprechend 0,1213 Grm. C und 0,02338 Grm. H.

2. 0,279 Grm. gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,480 Grm. CO_2 und 0,2254 Grm. H_2O, entsprechend 0,1309 Grm. C und 0,02504 Grm. H.

0,3305 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 744 Mm. 41 Ccm. N, entsprechend 0,04566 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
C_4 = 48	46,60% C	47,10% C	46,91% C
H_9 = 9	8,73 „ H	9,08 „ H	8,97 „ H
O_2 = 32	31,08 „ O	—	13,81 „ N
N = 14	13,59 „ N	—	30,31 „ O
Mol.-Gew. = 103	100,00%		100,00%

Glycinmethyläther, $NH_2.CH_2.COO.CH_3$, bildet wie der Aethyläther eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 50 Mm. Druck bei 54° unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 130° unter stärkerer Zersetzung als der Aethyläther siedet. Der Methyläther ist in allen seinen Eigenschaften dem Aethyläther so ähnlich, dass beide kaum von einander unterschieden werden können.

0,127 Grm. wurden mit CuO verbrannt und gaben 0,0872 Grm. H_2O und 0,187 Grm. CO_2, entsprechend 0,00968 Grm. H u. 0,051 Grm. C.

0,096 Grm. wurden mit CuO verbrannt und gaben bei 18° und 744 Mm. 18 Ccm. N, entsprechend 0,01469 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Berechnet auf $NH_2 . CH_2 . COO . CH_3$:		Gefunden:
$C_3 = 36$	40,44 % C	40,15 % C
$H_7 = 7$	7,86 „ H	7,62 „ H
$O_2 = 32$	35,98 „ O	36,93 „ O
$N = 14$	15,72 „ N	15,30 „ N
Mol.-Gew. = 89	100,00 %	100,00 %

Zu den Analysen wurde die frisch destillirte Substanz in Glaskügelchen eingeschmolzen. Schon nach wenig Tagen ist der Inhalt in eine feste weisse Masse verwandelt. Analysirt man den Inhalt eines solchen Kügelchens sofort nach dem Einfüllen oder nach längerem Liegen, so werden dieselben Zahlen erhalten.

Bestimmung der Dampfdichte vom Glycinäthyläther. — Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Hofmann im Amylalkoholdampf ausgeführt.[1]) Man muss zu den Dampfdichtebestimmungen die Aether unmittelbar vor der Operation noch einmal fractioniren, weil, wenn man das gefüllte Gläschen, ehe der Inhalt verdampft wird, einige Stunden stehen lässt, nach dem Vergasen bereits Spuren polymerisirter Substanz zurückbleiben.

1.	2.
P = 0,071 Grm.	P = 0,072 Grm.
V = 77 Ccm.	V = 78,2 Ccm.
B = 233,3 Mm. (corr.)	B = 229,5 Mm. (corr.)

Gefunden:	I.	II.	Berechnet auf $C_4H_9NO_2$:
Dichte . . .	3,45	3,48	3,57
Mol.-Gew. . .	99,63	100,70	103,00.

Die Zusammensetzung und Molekulargrösse des Glycinäthyläthers wird demnach durch die Formel:

$$C_4H_9NO_2 = NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5$$

ausgedrückt.

Die vorhin erwähnte Eigenschaft des freien Glycinäthers, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, hat den einen

[1]) Die Dichtebestimmungen wurden im hiesigen physikalischen Laboratorium mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Wiedemann ausgeführt.

von uns zu einer Beobachtung[1]) veranlasst, welche nicht mehr bestätigt werden konnte. Derselbe fand, dass Glycinäther durch starke Säuren Kohlensäure abspalte. Als er eine salpetersaure Silberoxydlösung zu der Auflösung von Glycinäther in Wasser fügte, wurde ein dichter Niederschlag von kohlensaurem Silber ausgeschieden.

Wir haben diese Versuche mit frisch destillirtem Glycinäther noch einmal wiederholt und in beiden Fällen keine Abspaltung von CO_2 beobachten können. Lässt man den Aether dagegen einige Zeit an der Luft stehen und versetzt hierauf mit $AgNO_3$, so beobachtet man eine Abscheidung von Ag_2CO_3, ein Beweis, dass der Aether lebhaft Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Concentrirte Mineralsäuren wirken schon in der Kälte verseifend auf Glycinäther ein, gerade wie wässriges Alkali, während verdünnte Mineralsäuren die betreffenden sauren Aethersalze vollkommen regeneriren. Dieser letztere Umstand wurde als erster Beweis dafür erbracht, dass die bei 149° siedende Flüssigkeit in der That Glycocoläther ist. Die Krystalle, welche man beim Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure gewinnt, haben, ohne umkrystallisirt zu werden, den scharfen Schmelzpunkt 144°.

Eine Chlor- und Stickstoffbestimmung der regenerirten Substanz ergab:

0,5293 Grm. gaben mit $AgNO_3$ in wässriger Lösung gefällt 0,5462 Grm. AgCl, entsprechend 0,1390 Grm. HCl.

0,2287 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 7° und 721,5 Mm. 20,1 Cem. N, entsprechend 0,02314 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $HCl.NH_2.CH.COO.C_2H_5$:		Gefunden:
N = 14	10,03% N	10,12% N
Cl = 35,5	25,45 „ Cl	25,54 „ Cl.

Versetzt man freien Glycinäther dagegen mit concentrirter Salzsäure, so erhitzt sich die Masse stark unter Ausstossung dicker weisser Dämpfe; der Rückstand besteht nach dem Eindampfen aus reinem Glycinchlorhydrat.

Glycinäther, in wenig Wasser gelöst, wurde mit einer concentrirten Lösung von $AgNO_3$ versetzt; da keine Aus-

[1]) Ber. 17, 755.

scheidung sich zeigte, wurde die Flüssigkeit mittelst H_2S wieder vom Silber befreit und zur Trockne verdampft. Der weisse, schön krystallisirte Rückstand schmolz bei 145° unter starker Zersetzung. Salpetersaures Glycin schmilzt nach Franchimont[1]) unter Gasentwicklung gegen 145°. Dampft man Glycinäther mit verdünnter Salpetersäure ein, so wird ebenfalls salpetersaures Glycocoll, vom Schmelzpunkt 145° erhalten.

Obwohl sich die Angabe des einen von uns, dass Glycocoläther auf Zusatz von Mineralsäuren CO_2 abspaltet, nicht bestätigt hat, so ist es doch bemerkenswerth, dass man, abgesehen vom Erhitzen von Glycinderivaten für sich oder mit Alkalien, einige Reactionen kennt, nach denen man CO_2 aus dem Glycocollmolekül eliminiren kann.

Horsford[2]) hat schon gefunden, dass, wenn man Chlorgas durch eine wässrige Lösung von Glycin leitet, Kohlensäure entweicht. In der That geht hierbei CO_2 in Strömen fort unter gleichzeitiger Bildung von sehr viel Chlorammonium. — Curtius und Lederer[3]) haben ferner vor Kurzem gefunden, dass Glycocoll beim Erhitzen mit aromatischen Aldehyden bis zum Siedepunkt der letzteren ebenfalls Kohlensäure abspaltet.

Ueber den freiwilligen Zerfall des Glycocoläthermoleküls; Bildung von Glycocollanhydrid.

Ueberlässt man reinen Glycinäther in zugeschmolzenem Rohre sich selbst, so verwandelt er sich innerhalb weniger Tage in eine feste, weisse, mikrokrystalline Masse. Dieselbe reagirt stark alkalisch und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie, in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Fehling'scher Lösung versetzt eine tief violettrothe, in viel Wasser gelöst eine hell zwiebelrothe Färbung giebt, eine Erscheinung, welche mit der sogenannten „Biuretreaction" vollständig übereinstimmt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 1886, **1**, 951.
[2]) Ann. Chem. **60**, 43.
[3]) Ber. **19**, 2462.

verändern sich die aufgetretenen Farbenerscheinungen nicht weiter, es tritt keinerlei Reduction des Kupfersalzes ein. Der frisch destillirte Glycinäther zeigt keine Biuretreaction. Die scheinbar feste weisse Masse enthält indessen selbst nach mehreren Tagen immer noch kleine Mengen von unzersetztem Glycinäther, welchen man durch Erhitzen auf 150° abdestilliren kann. Lässt man die „Polymerisation" des Aethers, wie man diese Erscheinung nennen könnte, sich im zugeschmolzenen Rohr vollziehen, so ist nach dem Oeffnen kein Druck vorhanden, und die Analyse des Röhreninhaltes ergiebt noch die Zusammensetzung des freien Glycinäthers. Während demnach keine Gasentwicklung bei dem Processe stattfindet, wird jedoch Alkohol und sehr wahrscheinlich auch Wasser abgespalten, denn die auf Thon getrocknete rohe Masse giebt bei der Analyse von der Zusammensetzung des Aethers sehr abweichende Zahlen. Letztere lassen indessen auf keine einfache, einheitliche Substanz schliessen, obwohl sie denjenigen nahe kommen, welche man bei der Verbrennung des Glycinanhydrids, $CH_2.NH.CO$, erhält.

0,109 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1690 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O, entsprechend 0,04609 Grm. C und 0,00727 Grm. H.

0,117 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 745 Mm. 24,5 Ccm. N, entsprechend 0,024157 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $CH_2.NH.CO$:	Gefunden:
42,10% C	42,28% C
5,26 „ H	6,67 „ H
24,56 „ N	20,64 „ N

Es findet indessen hier keineswegs nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH.CH_2.CO + C_2H_5OH,$$

eine glatte Spaltung von Glycocoläther in Alkohol und Glycinanhydrid statt, welche sofort eintritt, wenn man den in Wasser gelösten Aether einige Zeit stehen lässt, sondern die zunächst erhaltene Masse besitzt wesentlich andere Eigenschaften, wie schon aus der Biuretreaction ersichtlich ist, welche das Anhydrid ebenso wenig wie das Glycin und dessen Aether giebt.

Am zweckmässigsten erhält man diese „Biuretbase", wie der eine von uns früher den Körper genannt hat, aus dem Aether dadurch, dass man das frisch destillirte Oel mit dem gleichen Volumen trockenen Chloroforms versetzt, etwa eine Woche an einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler digerirt und die feste weisse Masse mit Aether auswäscht. Dieselbe stellt ein zartes, weisses Pulver dar, welches sich im Schmelzröhrchen bereits bei 150° dunkler färbte, bei 160° zu schmelzen begann und bei 178° völlig mit gelber Farbe unter Zersetzung geschmolzen erschien. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich. Durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Weingeist geht die farblose Base in Lösung, und zwar tritt dabei meist plötzlich rosenrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und geben intensive Biuretreaction.

Die Base wird jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln sehr rasch zersetzt, was man daran erkennt, dass die Lösungen der ausgeschiedenen Produkte allmählich vollständig aufhören, die Biuretreaction zu zeigen. Es bildet sich Glycinanhydrid und daneben eine in schwer löslichen Flocken sich ausscheidende Substanz, welche nach dem Abfiltriren eine Gallerte bildet, die nach dem Trocknen wie Leim zusammenschrumpft und amorph ist. Die trockenen gelblichen Stückchen, die kaum mehr in Wasser löslich, quellen aber damit auf und färben sich, mit Fehling'scher Lösung übergossen, violettroth.

Derselbe Zerfall in Glycinanhydrid, $CH_2NH.CO$, und die amorphe gallertartige Substanz tritt auf Zusatz von HCl oder Platinchlorid zu der in warmem Wasser gelösten, frisch dargestellten Base, oder durch Kochen derselben mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$, nur noch viel schneller ein, als durch wiederholtes Lösen in Wasser. Die von der flockigen Substanz abfiltrirten Lösungen scheiden die im Weiteren beschriebenen Verbindungen von Glycinanhydrid mit HCl, Platinchlorid oder Kupfer aus.

Ueber Glycinanhydrid und seine Verbindungen.

Das Anhydrid des Glycocolls entsteht nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NH.CH_2.CO + C_2H_5.OH$$

dadurch, dass man Glycinäther mit etwa dem vierfachen Volum Wasser verdünnt einige Tage stehen lässt, worauf sich das schwer lösliche Anhydrid in Täfelchen ausscheidet.

Sehr bemerkenswerth erscheint, dass hier trotz der Gegenwart von Wasser keine Wasseraufnahme unter Glycocollbildung stattfindet. Der Zerfall des Aethers in Alkohol und Anhydrid ist indessen kein ganz glatter; nebenher wird thatsächlich unter Wasseraufnahme auch etwas Glycin gebildet, wie man sich durch Eindampfen der von den Anhydridkrystallen abfiltrirten Lösung überzeugen kann. Eine weit bessere Ausbeute an Anhydrid erzielt man, wenn man dasselbe während der Abscheidung des Glycinäthers aus den Chlorhydraten durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser sich bilden lässt.

Man setzt die berechnete Menge Silberoxyd zu einer mässig concentrirten, wässrigen Auflösung von salzsaurem Glycinäthyl- oder Methyläther, schüttelt, bis die Abscheidung von AgCl beendet ist und lässt das Ganze 24 Stunden stehen. Wasser und AgCl sind nun von einem dichten Brei von Glycinanhydridtäfelchen erfüllt.

Man filtrirt ab und zieht aus dem Chlorsilber das Anhydrid durch heisses Wasser, ohne viel zu kochen, aus, weil die Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser sehr allmählich wieder in Glycocoll übergeführt wird. Aus den erkalteten Filtraten scheidet sich ganz reines Anhydrid aus.

Die Analysen wurden mit CuO im Sauerstoffstrom ausgeführt.

1. 0,2260 Grm. auf 100° erhitzte Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 714 Mm. 49,2 Ccm. N, entsprechend 0,05581 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2708 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4178 Grm. CO_2 und 0,1290 Grm. H_2O, entsprechend 0,114 Grm. C und 0,01433 Grm. H.

2. 0,2520 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3912 Grm. CO entsprechend 0,1067 Grm. C.

3. 0,3110 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 721,5 Mm. und 7,5° 65,8 Ccm. N, entsprechend 0,07556 Grm. N bei 0° und 760 Mm.
0,3680 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5679 Grm. CO_2 und 0,1847 Grm. H_2O, entsprechend 0,1549 Grm. C und 0,02051 Grm. H.

Berechnet auf C_4H_9NO:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$C_4 = 24$	42,10% C	42,07% C	42,34% C	42,48% C
$H_9 = 9$	5,26 „ H	5,29 „ H	—	5,62 „ H
$N = 14$	24,56 „ N	24,47 „ N	—	24,30 „ N
$O = 16$	28,08 „ O	28,17 „ O	—	27,65 „ O
57	100,00%	100,00%		100,00%

Glycinanhydrid ist nur in heissem Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es nicht verändert. Erhitzt man das Anhydrid im Schmelzröhrchen, so tritt bei 245° Bräunung, bei 260° Schwärzung ein; bei 275° ist der Schmelzpunkt erreicht. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr schmilzt es dagegen zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt dann unzersetzt in schönen langen Nadeln.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nach V. Meyer's Methode im Schwefelbade auszuführen versucht. Es zeigte sich indessen, dass theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eingetreten war. Das Resultat ergab eine Molekulargrösse, welche dem einfachen Molekül näher stand, als dem doppelten, für welch' letzteres der hochliegende Schmelzpunkt der Substanz und ihr Widerstreben, sich durch Aufnahme von Wasser in Glycocoll zurückzuverwandeln, zu sprechen scheinen.

Verbindungen des Glycinanhydrids mit Basen, Säuren und Salzen.

Glycinanhydrid verbindet sich wie das Glycocoll mit Säuren, mit Schwermetallen und mit Salzen. Es reagirt nicht auf Lackmuspapier.

Löst man es in heissem Wasser auf und setzt Ammoniak zu, so scheidet sich nach dem Erkalten das unveränderte Anhydrid wieder aus; auch das Glycin verbindet sich ja nicht mit Alkalimetallen. Setzt man aber zu der wässrigen Lösung salpetersaures Silber und fügt hierauf

vorsichtig Ammoniak hinzu, so scheidet sich das schwer lösliche Silbersalz aus.

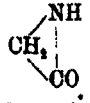
Glycinanhydridsilber, $N.Ag.CH_2.CO$, bildet ein lichtbeständiges, aus winzigen Nädelchen bestehendes Pulver, welches in heissem Wasser kaum löslich ist, durch anhaltendes Kochen mit Wasser aber unter Zersetzung und Schwärzung in Lösung geht, worauf sich aus dem Filtrate ein leicht lösliches Silbersalz in glänzenden Täfelchen abscheidet, welches sehr wahrscheinlich Glycocollsilber ist. Glycinanhydridsilber verzischt beim Erhitzen wie Schiesspulver. In Ammoniak und Salpetersäure ist es leicht löslich.

0,2187 Grm. bei 80° getrocknetes Salz hinterliessen durch Glühen 0,1433 Grm. Ag.

Berechnet auf $N.Ag.CH_2.CO$:		Gefunden:
Ag = 108	65,86% Ag	65,51% Ag

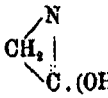
Ganz analog wie das Silbersalz wird auch eine schwer lösliche, hellblaue Kupferverbindung des Glycinanhydrids erhalten.

Die Eigenschaft, dass das Glycinanhydrid sich mit Silber und Kupfer, nicht aber mit Ammonium verbindet, macht es sehr wahrscheinlich, dass dieser Substanz die Constitution zukommt, welche durch die Formel:



ausgedrückt wird, in welcher also Silber das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzen kann.

Denkbar wäre noch, dass die Abspaltung von 1 Mol. Wasser im Glycocollmolekül in der Weise zu Stande käme, dass die Constitution des Anhydrids durch die Formel:



wiedergegeben werden könnte. Letzterer Körper wäre als das Lactim, ersterer als das Lactam der Amidoessigsäure zu bezeichnen. Die Bildung von Säuresalzen und einem Platindoppelsalz sprechen dafür, dass in der Substanz noch

eine Imidogruppe vorhanden ist, dass die Substanz also das Lactam der Amidoessigsäure repräsentirt. Glycinanhydrid würde demnach zum Glycocoll in derselben Beziehung stehen, wie das Pseudoisatin zur Orthoamidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure.

Horsford[1]) spricht schon in seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Glycocoll, in welcher er eine Fülle von grösstentheils quantitativ durchgeführten Beobachtungen über den damals noch fast unbekannten Leimzucker und dessen Verbindungen niedergelegt hat, von einem wasserfreien Glycocoll, von welchem er ein Sulfat beschrieb und analysirte. Dasselbe hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2.NH.CO\\CH_2.NH.CO\end{matrix}\right\}SO_4H_2,$$

und ist also schwefelsaures Glycinanhydrid. Er gewann diesen Körper durch Einwirkung von H_2SO_4 auf eine verdünnte alkoholische Lösung von Glycocoll. Als er denselben Versuch mit alkoholischer Salzsäure anstellte, erhielt er, wie, obwohl er die Verbindung nicht analysirte, aus der Beschreibung[2]) unzweifelhaft hervorgeht, das Chlorhydrat des Glycinäthyläthers, welches Kraut 30 Jahre später zuerst auf anderem Wege wieder dargestellt hat. Auch schwefelsauren Glycinäther hat Horsford schon unter Händen gehabt und sogar analysirt.[3])

Sicher ist, dass man durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycin das Anhydrid der Verbindung erhalten kann. Wenn man Glycin in einem Strom von trocknem Salzsäuregas erhitzt[4]), geht Wasser fort; man erhält eine stark grün und braun fluorescirende Schmelze, aus welcher sich das Anhydrid jedoch nur unter Verlusten mit Silberoxyd isoliren lässt.

---

[1]) Ann. Chem. 60, 20.

[2]) Das. 60, 20.

[3]) Das. 60, 26.

[4]) In der ersten, nicht mehr in der zweiten Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie findet sich diese Angabe bereits. Ich habe dieselbe indessen nirgends in der Glycocolliteratur auffinden können.

Dieselbe Schmelze erhält man, wenn man fein gepulvertes Glycin mit Phenol kocht und gleichzeitig Salzsäuregas einleitet. Wenn man indessen die Horsford'sche Arbeit durchmustert, so ergiebt sich, dass diese Wasserentziehung im Glycocoll auch in wässriger Lösung schon durch Schwefelsäure und Salzsäure, wie es scheint sogar durch Oxalsäure, und durch Salze, wie primäres Kaliumsulfat, Chlorkalium, salpetersaures Silber, salpetersaures Kalium, hervorgerufen werden kann.

Horsford hat z. B. fünf verschiedene Verbindungen von Salzsäure mit Glycin, und von Schwefelsäure mit Glycin sogar deren sechs beschrieben und analysirt. Betrachtet man die scheinbar oft unverständlichen Formeln für diese Substanzen genauer, so ergiebt sich sofort, dass diese Salze Gemische von Säure-Glycinsalzen und Säure-Glycinanhydridsalzen in wechselnden Verhältnissen sind.

Horsford's Verbindungen des Glycins mit HCl und H_2SO_4.

I. Verbindungen mit H_2SO_4:	II. Verbindungen mit HCl:
1. $NH_2 . CH_2 . COOH . H_2SO_4$	1. $NH_2 . CH_2 . COOH . HCl$
2. — — —	2. $(NH_2 . CH_2 . COOH)_2 . HCl$
3. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,H_2SO_4$	3. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} . 4\,HCl$
4. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	4. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,HCl$
5. — — —	5. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_2\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,HCl$
6. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	6. — — —
7. $\left.\begin{matrix}NH_2 . CH_2 . COOH\\ (NH . CH_2CO)_2\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	7. — — —
8. $(NH . CH_2 . CO)_2 . H_2SO_4$.	8. — — —

Von den Verbindungen entsprechen sich 1, 3, 4 in beiden Reihen vollkommen. 8 ist das erwähnte schwefelsaure Glycinanhydrid. — An Stelle des 8 entsprechenden salzsauren Glycinanhydrids erhielt Horsford, wie schon erwähnt, in Folge der Einwirkung von Alkohol salzsauren Glycinäther.

Salzsaures Glycinanhydrid erhält man aber in zarten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°—130°, wenn man das reine Anhydrid mit concentrirter Salzsäure kocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es schwer löslich ist. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das HCl-Glycocoll, welch' letzteres erst gegen 180° schmilzt. — Salzsaures Glycinanhydrid wurde auch durch Verdunsten der in Wasser gelösten Biuretbase mit verdünnter Salzsäure erhalten und durch den Schmelzpunkt mit der aus dem Anhydrid selbst erhaltenen identificirt.

Salzsaures Glycinanhydrid-Platinchlorid,

$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$,

wurde aus der Biuretbase durch Eindunsten der wässrigen Lösung mit HCl und $PtCl_4$ in haselnussgrossen, orangegelben, durchsichtigen Krystallen erhalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich, in Alkohol weniger leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 130° erst vollständig, indem sich die Substanz gleichzeitig goldigbraun färbt. Wenig über dieser Temperatur tritt völlige Zersetzung ein.

1. 0,13695 Grm. wasserhaltiges, über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,17386 Grm. AgCl, entsprechend 0,043 Grm. Cl.

0,24063 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1200 Grm. CO_2 u. 0,08855 Grm. H_2O, entspr. 0,03273 Grm. C u. 0,009835 Grm. H.

0,2775 Grm. Substanz gaben mit CuO bei 18° und 724 Mm. 21,1 Ccm. N, entprechend 0,02319 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,128 Grm. Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,01 Grm. H_2O und 0,036 Grm. Pt.

2. 0,114 Grm. Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,0095 Grm. H_2O und 0,031 Grm. Pt.

	Berechnet auf $(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2PtCl_4+3H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	= 96	13,83 % C	13,60 % C	—
H_{20}	= 20	2,88 „ H	3,23 „ H	—
N_4	= 56	8,07 „ N	8,36 „ N	—
O_7	= 112	16,00 „ O	15,27 „ O	—
Cl_3	= 203	30,83 „ Cl	31,41 „ Cl	—
Pt	= 197	28,39 „ Pt	28,13 „ Pt	27,19 % Pt
Mol.-Gew.	= 684	100,00 %	100,00 %	—
$3H_2O$	= 54	7,78 % H_2O	7,81 % H_2O	8,38 % H_2O.

Durch Versetzen einer Auflösung von reinem Anhydrid

in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid wurde dasselbe Salz erhalten:

0,3282 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben geglüht 0,0922 Grm. Pt.

Berechnet auf		Gefunden:
$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4+3H_2O$:		
Pt = 197	28,39 % Pt	28,08 % Pt.

Für die Annahme, dass dem Glycinanhydrid die doppelte Molekulargrösse seiner einfachsten Zusammensetzung zukommt, scheint auch die ungewöhnliche Zusammensetzung dieses Platinsalzes zu sprechen, in welchem zwei Atome Anhydrid jedesmal durch ein Molekül HCl gesättigt werden. Ob das salzsaure Salz selbst die entsprechende Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}NH.CH_2.CO\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\}HCl$ besitzt, ist noch nicht nachgewiesen worden.

Destillirt man Glycinäther bei gewöhnlichem oder vermindertem Luftdruck, so hinterbleibt im Fractionskolben, wie früher schon erwähnt wurde, ein gelb bis rosa gefärbter krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Die so erhaltene, neutral reagirende Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und giebt die Biuretreaction nicht mehr. Sie ist dem Anhydrid in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, sublimirt auch, krystallisirt aber stets in winzigen, seideglänzenden Nadelbüschelchen, während dieses schon beim Umkrystallisiren einer sehr geringen Menge Substanz in centimeterlangen, schmalen Tafeln erhalten wird. Die Analyse des nicht weiter untersuchten Körpers führte zu der Formel: $C_9H_{13}N_5O_4$.

0,2225 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3439 Grm. CO_2 und 0,1117 Grm. H_2O, entsprechend 0,0937 Grm. C und 0,012 Grm. H.

0,1575 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 745 Mm. 38,5 Ccm. N, entsprechend 0,04273 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_9H_{13}N_5O_4$:		Gefunden:
C_9 = 108	42,35 % C	42,14 % C
H_{13} = 13	5,29 „ H	5,57 „ H
N_5 = 70	27,45 „ N	27,13 „ N
O_4 = 64	24,91 „ O	25,16 „ O
Mol.-Gew. = 255	100,00 %	100,00 %

Aus den beschriebenen Beobachtungen über den Glycocoläther ist ersichtlich, wie enorm verschieden dieses einfache Glycinderivat von der Muttersubstanz selbst ist. Dieser Körper ist, wie aus der Bestimmung seiner Molekulargrösse hervorgeht, ein Derivat des einfachen Glycinmoleküls. Die Grundzüge der Glycinnatur, der Charakter einer Amidosäure, ist noch erhalten. Der Aether verbindet sich, wie das Glycin selbst, mit Schwermetallen, mit Säuren und mit Salzen.

Während aber die Amidoessigsäure eine schön krystallisirende Substanz ist, welche erst bei 232° schmilzt, ist der zugehörige Aethyläther bei —20° noch eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit. Während die Säure mit den stärksten Mineralsäuren und concentrirtesten Alkalilaugen zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dass irgend welche Zersetzung eintritt, genügt schon ein Tropfen Wasser, um ihren Aether in Glycocollanhydrid und Alkohol zu spalten. Ja noch mehr, ohne dass irgend ein Reagens mit Glycinäther in Berührung kommt, ist die an und für sich unzersetzt destillirende, flüchtige Substanz in wenig Stunden in einen festen weissen Körper, in eine hochschmelzende, starke Basis umgewandelt, welche die Biuretreaction der Peptone aufweist und sich unter dem Einfluss von Wasser und Säuren unter Abscheidung eines leimartigen Körpers zersetzt.

Die Physiologen haben das Glycocoll im Organismus noch nicht als solches finden können, trotzdem es sich in demselben in grossen Mengen bilden muss, indem wir es in der Gestalt zahlreicher Substitutionsprodukte den thierischen Organismus verlassen sehen. Wenn dieses Glycocoll wirklich in der Gestalt, in welcher es sich in den Präparatenschränken vorfindet, im Organismus aufgespeichert wäre, so wäre allerdings sehr zu verwundern, wenn man es, trotz seiner höchst beständigen, charakteristischen Eigenschaften, aus demselben nicht isoliren könnte. Wenn man aber bedenkt, dass dasselbe im Organismus jedenfalls in statu nascendi auftritt, in diesem Zustande aber zweifelsohne eine noch unendlich viel grössere Beweglichkeit in seinem Moleküle besitzen muss, als in der schon sehr labilen Form

seiner Aether, wenn man ferner in Betracht zieht, dass nach neueren Untersuchungen über Proteïnstoffe[1]) es sehr wahrscheinlich die Aldehyde der Amidosäuren, diese an und für sich schon unbeständigsten und dadurch reactionsfähigsten Formen aller organischen Verbindungen sind, welche die complicirten Moleküle von Eiweiss und Leim aufbauen, so wird man nicht mehr darüber erstaunen, dass das Glycocoll im Organismus als solches nicht vorhanden ist.

Erlangen, chemisches Laboratorium der Universität, im Juli 1887.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

IV. Ueber Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure;

von

Ad. Claus und Schoneveld van der Cloet.

Das Natriumsalz dieser Säure erhält man fast in quantitativer Ausbeute durch Behandeln des dinitro-α-naphtolsulfonsauren Natrons — des technischen Naphtolgelbs — mit chromsaurem Natron und Salzsäure. — 100 Grm. Naphtolgelb werden mit 3 Lit. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,09 angerührt und in den dabei — durch Ausscheidung der freien Dinitrosulfonsäure in gelben Nädelchen — enstandenen Brei nach und nach in kleinen Portionen 100 Grm. gepulpertes Natriumchlorat eingetragen. Unter schwacher Erwärmung und unter Entwicklung von Chlor und Chloruntersalpetersäure erfolgt allmählich Lösung der Krystalle und, wenn man nun, nachdem die Flüssigkeit bis zur Beendigung der Reaction etwa 1 Tag gestanden hat, die gelbe Lösung

[1]) O. Loew: Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. 2. Aufl., München 1882; vergl. auch Buchner u. Curtius, Ber. 19, 850.

auf etwa das halbe Volum eingedampft hat, dann scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz als hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab.

Die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl_2\\SO_3H\end{cases}$, erhält man aus dem Natronsalz am besten über das in kaltem Wasser kaum lösliche Barytsalz durch Zersetzen des letzteren mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung als hellgelbe, klebrige Masse aus; beim langsamen Eindunsten der wässrigen Lösung und aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen, hellgelben, glänzenden Blättchen; auch aus heisser Salzsäure erhält man diese Krystalle, die bei 229° (uncorr.) schmelzen. In Aether und Chloroform etc. ist die Säure unlöslich: Sie ist eine mächtige Säure, die salzsaure und salpetersaure Salze beim Kochen zersetzt; sie ist in Folge dessen nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten aschenfrei zu erhalten. Ein Versuch, sie aus dem Bleisalz durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff darzustellen, liess diese Methode als nicht brauchbar erkennen; man erhielt beim Eindampfen der sauren Lösung eine intensiv dunkelbraune Färbung und schliesslich einen fast schwarzen, harzigen Rückstand, aus dem ein krystallinisches Produkt nicht erhalten werden kann.

Das Natriumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl_2\\SO_3Na\end{cases}$, ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung als ein mattgelbes, krystallinisches Pulver aus; aus Alkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden, gelben Blättchen. — Wie alle Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure, ist es wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 6,99 %	6,89 %
Cl = 21,58 „	21,54 „.

Calciumsalz und Baryumsalz bilden hellgelbe, kry-

stallinische Pulver, die in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser auch nur wenig löslich sind. Analytische Bestimmungen des Baryumsalzes gaben folgende auf die Formel:

$$(C_{10}H_3 . O_2 . Cl_2 . SO_3)_2 . Ba$$

stimmende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 18,29 %	18,28 %
Cl = 18,95 „	18,50 „
S = 8,54 „	8,83 „.

Das Silbersalz: $C_{10}H_3 . O_2 . Cl_2 . SO_3Ag$, durch doppelte Umsetzung aus dem Natronsalz dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich, in heissem Wasser löst es sich in grösserer Menge und kann durch Umkrystallisiren mittelst diesem gereinigt werden. Es bildet jedoch auch im letzteren Fall keine deutlichen Krystalle, sondern ein mattgelbes, krystallinisches Pulver.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,0 %	29,5 —29,5 %
H = 0,72 „	0,78— 1,02 „
Ag = 26,08 „	26,18—26,14 „.

Das Bleisalz ist ebenfalls ein mattgelbes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser nur wenig mehr löslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 25,27 %	24,85 %.

Die löslichen Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure krystallisiren gern mit anderen Salzen zusammen. Das Natriumsalz z. B. bildet, wenn man seine heisse, wässrige Lösung mit saurem schwefelsauren Kali versetzt, ein in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das eine viel intensiver gelbe Farbe, als die einfache Natriumverbindung, besitzt.

Wird die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Reductionsmitteln in saurer Lösung behandelt, z. B. mit Zink und Salzsäure gekocht, so wird die gelbe Lösung nach einiger Zeit dunkelviolett und bei fortgesetztem Kochen farblos. Krystallinisches ist aus diesen Lösungen nicht zu erhalten; versetzt man die violette Lösung mit Chlor-

baryum, so fällt ein blassrothes, in Wasser kaum lösliches Pulver aus, dessen Analyse einen Baryumgehalt von 18,19% Ba finden liess. — Dass eine Reduction zu der unbeständigen Hydrochinonverbindung hin stattfindet, kann danach wohl keinem Zweifel unterliegen.

Die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure lässt, ganz entsprechend dem α-Dichlornaphtochinon, eins ihrer Chloratome ausserordentlich leicht gegen Hydroxyl austauschen, so dass Derivate der

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\OH\\Cl\\SO_3H\end{cases}$,

gebildet werden. Die freie Säure wird am besten aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, ziemlich wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, Chloroform etc. Sie bildet eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse, ist eine ebenso starke Säure, wie die entsprechende Dichlorsulfonsäure, und ist auch nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten aschefrei zu erhalten. Auch durch Auswaschen mit kalter concentrirter Salzsäure, in der sie unlöslich ist, und selbst durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure kann sie von einem einmal vorhandenen Aschengehalt nicht befreit werden. Sie schmilzt bei 211° (uncorr.) unter Zersetzung. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. — Die Salze, in denen nur für das Wasserstoffatom der Sulfongruppe Metall eingetreten ist — sie seien als neutrale bezeichnet — sind gelbroth; die basischen, in denen auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Metall vertreten ist, sind dunkel rubinroth. Von den letzteren haben wir bislang die folgenden untersucht:

Das basische Natriumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2H_2O$,

scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in Krusten von schönen, dunkelrothen, glänzenden Krystallen

ab, die 2 Mol. Wasser enthalten. In Wasser ist es leicht löslich — man kann fast undurchsichtige Lösungen darstellen — in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das Salz wird aus dem dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron durch einfaches Versetzen mit Natronlauge erhalten: schon in der Kälte tritt sofort auf den Zusatz des ersten Tropfen Natronlauge die intensiv rothe Färbung ein. Das Salz verliert sein Krystallwasser durch Erhitzen auf 100°—120° leicht und vollkommen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,77 %	9,79 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 13,03 %	13,79 %
Cl = 10,67 „	10,07 „ —10,10 %
S = 9,62 „	9,64 „.

Das basische Baryumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O\\SO_3\end{cases}>Ba + 2H_2O,$

wird durch Fällen der heissen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum als dunkelrother, krystallinischer, auch in heissem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag erhalten. Beim Erkalten der kochenden wässrigen Lösung werden glänzende, mikroskopisch kleine Nadeln erhalten. Beide Formen enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die jedoch erst beim Trocknen auf 145° vollständig entweichen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,88 %	7,95 %
Ba = 29,82 „	29,67—29,67—29,61 %.

Das basische Silbersalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OAg\\SO_3Ag\end{cases} + H_2O,$

fällt beim Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat in der Kälte als dicker, gelatinöser Niederschlag, der sich aber allmählich, schneller beim Kochen in ein feurigrothes, schweres, krystallinisches Pulver verwandelt. In heissem

Wasser ist das Salz nur spurenweise löslich. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches jedoch erst in höherer Temperatur entweicht. Beim Erhitzen beginnt das Salz bei 170° tiefergehende Zersetzung zu erleiden, ohne jedoch vorher sein Krystallwasser vollständig abgegeben zu haben:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,49 %	41,52 % – 41,53 %
H_2O = 3,45 „	2,24 „ (bei 170°).

Das basische Bleisalz ist gleichfalls ein feurigrothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser, in kaltem wie in heissem, kaum löslich ist.

Ein Versuch, durch Kochen von dichlorsulfonsaurem Natronsalz mit kohlensaurem Baryt das gemischte Baryum-Natriumsalz darzusellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wurde das oben beschriebene basische Baryumsalz erhalten, welches bei der Analyse den Gehalt von 29,7 % Ba ergab.

Versetzt man die kochend heisse, wässrige Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron mit einer heissen wässrigen Lösung von Phenol und Kali, so dass ersteres in grossem Ueberschuss, letzteres in beschränkter Menge vorhanden ist, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, und beim Erkalten erstarrt sie zu einem Brei von zarten, dunkelgelben Krystallnädelchen. Die abgepresste Krystallmasse wird mit kalter, verdünnter Salzsäure abgespült und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so zarte orangegelbe Nadeln, welche

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natron: $C_{10}H_3 \cdot \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ O.C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases} + C_6H_5.OH$, repräsentiren. Dieses Salz, das auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, enthält Krystallphenol, wahrscheinlich 1 Mol.

Durch Umsetzung seiner heissen wässrigen Lösung mit andern Metallsalzen liefert dieses Natriumsalz die entsprechenden Verbindungen der andern Metalle als schwerlösliche

Niederschläge, in denen immer wieder Krystallphenol enthalten ist. Ebenso entsteht aus dem Baryumsalz durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Säure:

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure:

$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OC_6H_5\\SO_3H\end{cases}$, die, in Wasser sehr leicht löslich, beim Eindunsten ihrer Lösung als zähe, syrupartige, orangegelbe Masse hinterbleibt, welche beim Trocknen eine faserige Struktur annimmt. Die Säure schmilzt bei 121° (uncorr.) unter Zersetzung, wobei der Geruch von Phenol deutlich hervortritt; sie enthält unzweifelhaft ebenfalls Krystallphenol, und zwar auch 1 Mol.; doch scheint es nicht ganz leicht zu sein, die Verbindung in einem Zustand zu erhalten, bei welchem die Verbrennungen genau stimmende Resultate erhalten lassen: das Gleiche gilt auch von den Salzen: dieselben geben beim Trocknen gar leicht etwas Phenol ab, und dann zeigen die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt gleich merkliche Abweichungen von den berechneten Zahlen — doch lassen die folgenden Metallbestimmungen des Baryum- und des Silbersalzes an der Zusammensetzung wohl keinen Zweifel.

Baryumsalz: $\left[C_{10}H_3\cdot\begin{cases}O_2\\Cl\\O.C_6H_5\\SO_3\end{cases}\right]_2\cdot Ba + 2C_6H_5OH$, in kaltem Wasser schwer löslich, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, zarte, mikroskopisch kleine, dunkelgelbe Nädelchen.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 13,02 %	12,94 %.

Silbersalz: $C_{10}H_3\cdot\begin{cases}O_2\\Cl\\O.C_6H_5\\SO_3Ag\end{cases} + C_6H_5OH$, bildet einen in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der, in

heissem Wasser leichter löslich, aus dieser Lösung in zarten, dunkelgelben Nadeln krystallisirt.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 19,09 %	18,53 %—18,93 %.

Die durch Fällung mit essigsaurem Blei aus dem Natriumsalz erhaltene, aus mikroskopischen Nadeln bestehende und aus heissem Wasser gleichfalls umkrystallisirbare Verbindung ist nicht das einfache Bleisalz, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Bleiacetat, entsprechend der Formel:

$$\left(C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\Cl\\O.C_6H_5\\SO_3\end{cases}\right)_2.Pb + (C_2H_3O_2)_2.Pb + 2C_6H_5OH.$$

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 28,61 %	29,17 %.

Auch mit anderen Phenolen lassen sich durch die gleiche Reaction die analogen Verbindungen erhalten. Wir haben mit β-Naphtol z. B. die Reaction ausgeführt, aber das dabei entstandene Produkt, das von brauner Farbe ist, nicht weiter untersucht.

Durch Behandeln des basischen Natriumsalzes der Oxychlornaphtochinonsulfonsäure mit Acetylchlorid — etwa achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. des erstern mit 3 Thln. des letztern im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur — erhält man das

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natron: $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3Na\end{cases}$, als eine hellgelbe, compacte Masse, die sich in Wasser mit rother Farbe löst und nach dem nöthigen Concentriren in hellgelben, kleinen Nädelchen wieder auskrystallisirt. Dieses Salz ist gegen Säuren sehr beständig, wird aber beim Erwärmen mit Alkalien unter Entstehung der tiefrothen Färbung der basischen oxychlor-

naphtochinonsulfonsauren Salze in ein solches und essigsaures Salz zerlegt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 6,52 %	6,71 %.

Die Salze der Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure — wir haben die freie Säure, die sich aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure am einfachsten erhalten lässt, noch nicht näher untersucht — scheinen grosse Neigung zu haben, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden; wenigstens erhält man bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes mit den Salzen anderer Metalle stets Doppelverbindungen.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3Ag\end{cases} + 2AgNO_3$, fällt als dunkelrothe Fällung aus, die auch in kaltem Wasser nicht unlöslich ist und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine, seidenglänzende Nädelchen von feurigrother Farbe bildet.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,67 %	42,08 %.

Der mit essigsaurem Blei aus der Lösung des Natriumsalzes entstehende Niederschlag ist ein dunkelrothes, in kaltem Wasser weniger lösliches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ebenfalls kleine, seidenglänzende, feurigdunkelrothe Krystallnädelchen liefert, die wasserfrei sind und folgende Zusammensetzung haben:

$$\left(C_{10}H_3.\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3\end{cases}\right)_2.Pb + 2\,([C_2H_3O_2]_2Pb).$$

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 40,96 %	41,16 %.

Mit Chlorbaryum giebt das acetoxychlornaphtochinonsulfonsaure Natron einen hellrothen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen in seiner Entstehungsflüssigkeit, sowie

auch beim Abfiltriren und Trocknen seine Farbe in ein unansehnliches, mattes Braunroth umschlagen lässt. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, krystallisirt diese Verbindung aus heissem Wasser in braunen, kleinen, nicht glänzenden Nädelchen, die wasserfrei und von folgender Zusammensetzung sind:

$$\left(C_{10}H_3 . \begin{cases} O.CO.CH_3 \\ SO_3 \\ O_2 \\ Cl \end{cases}\right)_2 . Ba + BaCl_2.$$

Tropft man in eine heisse Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron Anilin, so löst sich dasselbe, bis 2 Mol. auf 1 Mol. des Salzes zugegeben sind, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei von rothen Nadeln erstarrt. Durch Austausch eines Chloratomes gegen den Anilidrest ist nach der Gleichung:

$$C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ Cl \\ SO_3Na \end{cases} + 2 . NH_2 . C_6H_5 = C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases} + HCl . NH_2 . C_6H_5$$

das Natriumsalz einer neuen Säure, der

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure

entstanden. Die freie Säure erhält man am besten aus dem entsprechenden Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Sie scheidet sich aus der conc. Lösung in dunkelrothen Blättchen aus, die sich beim Trocknen zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen Masse zusammenballen; sie ist auch in Alkohol leicht löslich, dagegen in Aether ganz unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190° (uncorr.). Die freie Säure, ebenso wie ihre löslichen Salze, färben Wolle und Seide auch ohne Beizen schön roth, und diese Farben sind gegen den Einfluss von Säuren vollkommen beständig, leider ertragen sie aber die Einwirkung von Seife nicht und werden darum wohl technische Verwerthung nicht finden können. Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit Alkalien, so schlägt die Farbe in ein dunkeles Blauviolett um, das aber nicht haltbar ist, sondern nach einigem Stehen wieder in Braunroth über-

geht. Offenbar ist durch das Alkali wieder Anilin abgespalten und das basische Alkalisalz der Oxychlornaphtochinonsulfonsäure gebildet worden; da dieses aber keine färbenden Eigenschaften hat, so wird der mit der Anilidoverbindung gefärbten Faser durch alkalische Lösungen der Farbstoff entzogen.

Das Natriumsalz, wie es direct durch Einwirkung von Anilin auf das dichlorsulfonsaure Natron erhalten wird, braucht nur mit salzsäurehaltigem Wasser — um von den Krystallen etwa eingeschlossenes Anilin zu entfernen — ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt zu werden. Es bildet schöne hellrothe Kryställchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser etwas weniger leicht und in Alkohol nur wenig löslich sind.

Das Baryumsalz fällt aus der Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als schön carminrother, krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich ist. Das Salz ist wasserfrei, entspricht also der Zusammensetzung:

$$\left(C_{10}H_5 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3 \end{cases} \right)_2 . Ba.$$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,24 %	8,23 %
Ba = 15,89 „	15,35 „ —15,78 %.

Die freie Anilidochlornaphtochinonsulfonsäure giebt mit einer conc. Lösung von Silbernitrat einen schön rothen Niederschlag des Silbersalzes. Aus einer wässrigen Lösung der Anilidochlorsulfonsäure, die durch Zersetzen des Baryumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten war, fiel auf Zusatz von Silbernitrat ein prachtvoll feurig rother, krystallinischer Niederschlag, der ein Doppelsalz von folgender Zusammensetzung ist:

$$C_{10}H_5 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3Ag \end{cases} + Ag_2SO_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,40 %	41,18 %
C = 24,54 „	24,7 „
H = 1,15 „	2,0 „

Auch mit andern primären und secundären Aminbasen haben wir die der Anilidoverbindung entsprechenden Derivate der Dichlornaphtochinonsulfonsäure dargestellt. Sie sind sämmtlich rothe Farbstoffe verschiedener Nüancen:

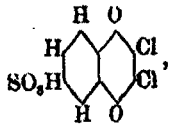
Das p-Toluidinderivat ist hellroth und färbt Seide roth mit einem Stich ins Violette;

das o-Toluidinderivat ist carminroth und färbt Seide hellroth;

das Xylidinderivat ist ziegelroth und färbt Seide roth;

das Aethylanilinderivat ist hellviolett und färbt Seide ebenso.

Da durch die Oxydation[1]) des Naphtolgelbs zu β-Sulfophtalsäure für die erstere Verbindung nachgewiesen ist, dass in ihr auf der einen Seite des Naphtalinkernes nur die Sulfongruppe, dagegen beide Nitrogruppen und der Hydroxylrest auf der anderen Seite situirt sind, so leitet sich — unter der wohl berechtigten Voraussetzung, dass bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die Dinitronaphtolsulfonsäure die verdrängten Hydroxyl- und Nitroreste durch Chlor resp. durch die Chinonbindung ersetzt werden, — für die Dichlornaphtochinonsulfonsäure die Structur bis zu einem gewissen Grad von selbst ab, und man wird eigentlich a priori nur über die Stellung des einen Chloratomes zweifelhaft sein können: nämlich ob dasselbe auf derselben Seite mit dem ersten Chloratom und der Chinonbindung, oder ob es auf der sulfonirten Seite des Naphtalinkernes angelagert ist. Während im ersten Fall die Constitution der Dichlorsulfonsäure vollständig erschöpfend festgestellt wäre, entsprechend dem Schema:



[1]) C. Graebe: Ber. 18, 1127.

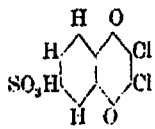
würde man im zweiten Fall noch zwischen den drei verschiedenen Stellen der sulfonirten Naphtalinseite zu entscheiden haben; auch würden dann noch zwei verschiedene Möglichkeiten für die β-Stellung der Sulfongruppe in Betracht zu ziehen sein.

Um zu einer Entscheidung in dieser Frage zu gelangen, schien es zunächst der einfachste Weg, die Sulfongruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so das zu Grunde liegende Dichlornaphtochinon der Untersuchung zugänglich zu machen. Allein alle unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind leider erfolglos geblieben: Weder durch Destillation der verschiedenen Salze der Dichlornaphtochinonsulfonsäure mit der zur Zersetzung als nöthig sich berechnenden Menge Base, noch durch Behandeln der Säure mit überhitztem Wasserdampf unter den, sonst von Erfolg begleiteten, Umständen liess sich die Entsulfonirung in der gewünschten Weise erreichen. Im ersten Fall erfolgte stets Verkohlung durch die ganze Masse ohne Bildung eines Sublimates; im zweiten Fall entstand ein braunschwarzes, verharztes Produkt, aus dem ebensowenig bei der Destillation mit Wasserdampf, wie durch Sublimation, oder durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln ein zur Untersuchung brauchbares Produkt zu erhalten war.

Auch die Versuche, die Frage nach der Constitution der Dichlornaphtochinonsulfonsäure auf dem Wege der Oxydation — wobei im einen Fall β-Sulfophtalsäure, im andern Fall dagegen ein gechlortes Derivat dieser Säure zu erwarten war — zur Entscheidung zu bringen, haben bis jetzt noch nicht zu einem positiven Resultat geführt. Mit der Dichlorsulfonsäure selbst zunächst dürfte überhaupt durch Oxydation kaum Etwas zu erreichen sein: Sie ist gegen die meisten Oxydationsmittel — wie Chromsäure, Permanganat, verdünnte Salzsäure, gegen letztere sogar im geschlossenen Rohr bei 180° — auffallend beständig. Die Oxychlornaphtochinonsulfonsäure dagegen wird von verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht angegriffen und liefert damit schon beim Kochen im offenen Gefäss unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine chlorfreie, schwefelhaltige Säure, die in

Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist, und aus den Lösungen als Oel hinterbleibt, das erst sehr allmählich erstarrt, also ähnliche Eigenschaften besitzt, wie sie von Loew[1]) und Graebe[2]) für die β-Sulfophtalsäure angegeben sind. Allein mit Bestimmtheit können wir das von uns erhaltene Oxydationsprodukt als mit dieser identisch nicht ansprechen, da wir noch nicht in der Lage sind, gutstimmende Analysenzahlen anzuführen. Bei der Untersuchung des Baryumsalzes erhielt v. d. Cloet merkwürdiger Weise stets Zahlen[3]), welche auf ein Gemenge eines neutralen mit einem sauren Salz der Sulfophtalsäure stimmen. Doch unterlasse ich es, hier des Näheren auf diese noch nicht abgeschlossenen Oxydationsversuche einzugehen und behalte das einer späteren Mittheilung vor.

Zu einem entscheidenden Resultat endlich und zwar in glatter Weise haben die Versuche mit der Kalischmelze geführt, insofern die Dichlornaphtochinonsulfonsäure, ebenso wie ihre Derivate, dabei, wenn die Schmelztemperatur zwischen 220°—230° gehalten wird, leicht und in guter Ausbeute β-Oxyphtalsäure liefert. Und damit ist denn wohl der directe Beweis geliefert, dass in der Dichlornaphtochinonsulfonsäure an dem einen Benzolring des Naphtalinkernes, nämlich an dem in der gebildeten Oxyphtalsäure erhaltenen, nur ein Substituent, nämlich die Sulfongruppe, angelagert ist, und dass ihre Structur also dem folgenden Schema entspricht:



Die β-Oxyphtalsäure erhält man in reinem Zustand am besten in der Weise aus der Kalischmelze, dass man diese mit Schwefelsäure übersäuert und die dann gehörig concentrirte saure Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

[1]) Ann. Chem. 143, 257.

[2]) Ber. 18, 1128.

[3]) Gefunden wurden: 40,21%—40,91%—41,4%—40,89% Ba, und 7,22%—7,35% S; während das neutrale Salz 45,82% Ba und 7,13% S, das saure dagegen 35,96% Ba und 8,3% S verlangt.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Säure als dunkel, meist graubraun gefärbter Rückstand, aus dem man am besten zur Erzielung eines reinen Präparates durch Sublimation das Anhydrid darstellt. Dieses wird sofort rein in weissen, glänzenden Krystallblättchen erhalten, die sich schon mit der Lupe deutlich als aus farrenkrautartig oder federförmig vereinigten langen Nadeln zusammengesetzt erkennen lassen, genau so wie Baeyer[1]) die Formen des sublimirten β-Oxyphtalsäureanhydrids beschrieben hat. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist 167° (uncorr.). — Schon bei gelindem Erwärmen löst sich das Anhydrid in Wasser auf und aus dieser Lösung krystallisirt nach gehöriger Concentration die

β-Oxyphtalsäure

in farblosen, glänzenden, kurzen, meist zu Rosetten gruppirten Nadeln, die in Wasser und Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der β-Oxyphtalsäure ist 205° (uncorr.), doch findet man ihn beträchtlich niedriger, wenn man bei der Bestimmung die Temperatur des Bades langsam steigen lässt. Von A. Baeyer ist er zu ungefähr 180° angegeben und zugleich dabei bemerkt, dass er sich wegen beginnender Anhydridbildung nicht genau bestimmen lasse. Auch wir konnten unser Präparat durch langsames Erhitzen schon bei 184° geschmolzen erhalten.

Für die analytischen Bestimmungen haben wir über das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz das

Silbersalz

dargestellt. Dieses bildet einen blendend weissen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich ist. Derselbe ist wasserfrei und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$$C_6H_3 . OH \begin{cases} CO_2Ag \\ CO_2Ag \end{cases}.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 54,5 %	54,3 %
C = 24,3 „	24,4 „
H = 1,01 „	1,4 „

[1]) Ber. **10**, 1082.

Durch directes Sulfoniren des α-Dichlornaphtochinons erhält man nach Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Cruismann ausgeführt habe, die im Vorstehenden beschriebene Monosulfonsäure nicht. Es entsteht vielmehr sofort eine Dichlornaphtochinondisulfonsäure, die, wie es scheint, durch weiteres Sulfoniren auch aus der beschriebenen Monosulfonsäure entsteht. Die darauf bezüglichen Untersuchungen werden fortgesetzt.

Freiburg, im Januar 1888.

V. Zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäuren;

von

Ad. Claus und H. Kurz.

Von den 10 nach der Theorie als möglich vorauszusehenden isomeren Chlornitrobenzoësäuren sind bisher erst 6 bekannt, welche zum Theil durch Nitriren der Chlorbenzoësäuren, zum grösseren Theil durch Oxydation der entsprechenden Chlornitrotoluole dargestellt sind; nur eine, die m-Chlor-m-nitrobenzoësäure, ist aus der entsprechenden Amidonitrobenzoësäure durch Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor erhalten worden.

Wir haben begonnen, die noch unbekannten 4 Isomeren synthetisch darzustellen, und zwar sind wir dazu, wie schon früher angekündigt ist[1]), von den entsprechenden Chlornitroanilinen ausgegangen, indem wir deren Amidogruppe mittelst der Sandmeyer'schen Reaction zunächst gegen Cyan austauschten und dann die so erhaltenen Nitrile verseiften. — Um sicher zu sein, dass keine Umlagerungen, oder secundäre Reactionen eintreten, und um andererseits die günstigsten Versuchsbedingungen zu studiren, haben wir zunächst die Darstellung einer der schon bekannten Chlornitrobenzoësäuren nach der genannten Methode ausgeführt; und wir

[1]) Ber. 20, 1627.

haben dazu als Ausgangsmaterial das vor einiger Zeit von Claus und Stiebel[1]) beschriebene p-Chlor-m-nitroanilin um so lieber gewählt, als mit der Ausführung dieses Versuches zugleich auch für die Constitution des letzteren eine weitere Bestätigung geliefert wird. Die von Sandmeyer gegebene Vorschrift zur Ausführung der Cyanürungsreaction hat sich auch für diese Versuche mit den Chlornitroanilinen vollkommen bewährt, so zwar, dass wir stets mehr als 20% vom Ausgangsmaterial Ausbeute an reinem Nitril erhielten.

p-Chlor-m-nitrobenzonitril: $C_6H_3Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Krystallnadeln, die bei 100°—101° (uncorr.) schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösen sie sich leicht.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0 %	46,06 %
H = 1,64 „	2,13 „
Cl = 19,44 „	19,61 „

Die Ueberführung dieses Nitrils sowohl, wie überhaupt der von uns untersuchten Nitrile, in die zugehörigen Carbonsäuren gelingt am besten und glattesten durch Kochen mit einer mässig verdünnten Schwefelsäure (Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäurehydrat und Wasser.)

Die so erhaltene

p-Chlor-m-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$, krystallisirte direct in schönen, glänzenden, kaum gelblich gefärbten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 178°—179° (uncorr.).

p-Chlor-o-nitrobenzonitril: $C_6H_3.Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Nadeln, die bei 98° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind leicht in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform löslich, weniger leicht lösen sie sich in kaltem Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0 %	46,12 %
H = 1,64 „	2,12 „
Cl = 19,44 „	19,78 „

p-Chlor-o-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$.

[1]) Ber. 20, 1879.

krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln; ist in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform etwas mehr, in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt in Nadeln. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 139° (uncorr.) bestimmt. Derselbe Schmelzpunkt ist auch von Varnholt angegeben, welcher unzweifelhaft dieselbe Säure durch Oxydation des p-Chlor-o-nitrotoluols dargestellt und dieselbe in seiner Arbeit über Chlorsalicylsäuren erwähnt hat.[1])

Salze der p-Chlor-o-nitrobenzoësäure. — Die Krystallwasserbestimmungen der Salze dieser Säure wurden stets durch längeres Erhitzen der lufttrocknen Salze auf eine Temperatur von 130°—140° vorgenommen.

Natriumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONa + 6H_2O$, durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt, bildet flache, breitgedrückte, schwachglänzende Nadeln, welche sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind und deshalb nur sehr schwer aus Wasser krystallisiren.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 32,57 %	32,43 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 10,28 %	10,23 %.

Kaliumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOK + H_2O$, bildet farblose Nadeln, in Wasser recht leicht löslich, schwer löslich in heissem Alkohol.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,99 %	6,64 %

Kupfersalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Cu + 3H_2O$. — Wird erhalten als hellgrüner Niederschlag beim Versetzen einer Natriumsalzlösung mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer und zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser aus.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,41 %	9,97 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 80.

Baryumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 4H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, bildet lange, farblose Nadeln, welche ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 11,80\ \%$	11,70 %.

Für $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 4H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 22,45\ \%$	22,26 %.

Calciumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7,51\ \%$	7,40 %.

Ammoniumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONH_4 + {}^1/_2H_2O$, durch Auflösen von Säure in Ammoniak, Verjagen des überschüssigen Ammoniaks, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten, bildet kleine flache Blättchen, die sehr leicht in Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3,95\ \%$	3,78 %.

Die Bestimmung des Krystallwassers musste bei einer Temperatur von 110° vorgenommen werden, da bei Erhitzen über 130° eine Dissociation des Salzes eintritt.

Silbersalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg + {}^1/_2H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällen mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag erhalten, der sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löst. Aus dieser Lösung wird das Silbersalz durch Krystallisation in kleinen verfilzten Nadeln, welche eine weisse Farbe mit einem Stich ins Violette haben, erhalten. — Ziemlich beständig. Verpufft, wenn es auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 2,50\ \%$	2,80 %.

Für $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg + {}^1/_2H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
$Ag = 34,01\ \%$	34,19 %.

m-Chlor-p-nitrobenzonitril: $C_6H_3.Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87° (uncorr.) haben. Dieselben sind in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, dagegen leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich.

m-Chlor-p-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$, krystallisirt in schönen, langen, weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 185°—186° (uncorr.) haben; sublimirt in weissen kleinen Nadeln, und ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, schwer löslich dagegen in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,68 %	41,81 %
H = 1,98 „	2,67 „

Ammoniumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONH_4$, bildet kleine Nadeln, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen des Salzes auf 100° tritt Dissociation ein. Eine Krystallwasserbestimmung konnte daher nicht ausgeführt werden.

Silbersalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg$, fällt beim Versetzen einer Ammoniumsalzlösung mit neutraler Silbernitratlösung als weisser Niederschlag aus, der in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich ist, und aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen weissen, ziemlich beständigen Nadeln krystallisirt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,00 %	34,94 %.

Baryumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen filzigen Nadeln, welche concentrisch gruppirt sind und leicht in heissem und kaltem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,27 %	6,19 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 25,46 %	25,22 %.

Calciumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ca + 2H_2O$, bildet schwach glänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}54\ \%$	$7{,}69\ \%$.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ca = 9{,}07\ \%$	$9{,}24\ \%$.

Die in der vorstehenden Notiz kurz mitgetheilten Untersuchungen zeigen, dass die Sandmeyer'sche Methode recht wohl dazu angewendet werden kann, um die noch nicht bekannten, oder ihrer Constitution nach noch nicht sicher definirten Substitutionsderivate der Benzoësäure aus den entsprechenden Anilinderivaten darzustellen, und sie auch im Allgemeinen in den ausreichenden Mengen zu gewinnen, um sie dem eingehenderen Studium zugänglich zu machen. Freilich sind selbst beim sorgfältigsten und vorsichtigsten Arbeiten die Ausbeuten durchaus keine glänzenden: Und wenn es sich um die Verarbeitung der schwieriger und nur auf Umwegen darstellbaren Anilinabkömmlinge handelt, namentlich wenn sich dann noch, wie es nach meinen Erfahrungen gerade bei den letzteren mehrfach der Fall zu sein scheint, besondere Schwierigkeiten für die Nitrilirung einstellen, dann wird es in manchen Fällen einer ziemlichen Ausdauer und Geduld bedürfen, um das nöthige Material zu beschaffen. Trotz dieser also nicht gerade verlockenden Aussichten lasse ich doch — bei dem grossen Interesse, das es mir zu haben scheint, dass die Lücken in unserer Kenntniss von den durch Substitution von der Benzoësäure sich ableitenden Derivaten endlich einmal ausgefüllt werden — die schon seit vorigem Sommer in den verschiedensten Richtungen unternommenen Arbeiten ununterbrochen fortsetzen, und hoffe über diese, wie über weitere Untersuchungen, die sich in analoger Weise auf die Substitutionsabkömmlinge der Toluylsäuren beziehen, bald Näheres veröffentlichen zu können.

Freiburg, im Januar 1888.

Berichtigung.

Von Hrn. Prof. Fileti werde ich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass ich in meiner neulichen Mittheilung über das (2—5) Bibromcymol[1]) einer seiner Arbeiten eine nicht ganz richtige Angabe entnommen habe. Ich habe nämlich a. a. O. gesagt: „Fileti habe die aus der Chlor-(resp. Brom-)cymolsäure durch Reduction erhaltene halogenfreie Säure von der Formel $C_{10}H_{22}O_2$ nur auf Grund ihres zu 117°—118° gefundenen Schmelzpunktes als Cuminsäure angesprochen" — dieses ist unrichtig; denn Fileti hat zur besseren Bestätigung auch das Nitroderivat dieser Säure dargestellt und seinen Schluss wesentlich auf den für diese Nitroverbindung gefundenen Schmelzpunkt (149°—150°), resp. dessen nahe Uebereinstimmung mit dem für die Nitrocuminsäure angegebenen Schmelzpunkt (146°—147°) gegründet.

Da mir die „Atti d. R. Acc. d. Lincei", in denen die Originalarbeit Fileti's veröffentlicht ist, nicht zugänglich, so war ich für meine Literaturangabe auf das in den Berl. Ber. gegebene Referat (Bd. 20, 139. Ref.) angewiesen! Indem ich mich beeile, hiermit meine neuliche unvollständige Angabe richtig zu stellen, darf ich es wohl nicht unterlassen, zugleich mein Bedauern darüber auszusprechen, dass ich mich auf das mangelhafte Referat der Berichte verlassen hatte, in welchem für den vorliegenden Fall der eigentlich wesentliche Punkt übersehen war.

Freiburg i. B., im Februar 1888.

Ad. Claus.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 26.

Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan;

von

O. Loew.

Da, wie aus dem neuesten Hefte von Liebig's Annalen[1]) hervorgeht, Tollens der Meinung ist, dass Formose und Methylenitan identisch seien, so sehe ich mich nochmals gezwungen, diesen mir unbegreiflichen Irrthum in ein klares Licht zu stellen, und werde dabei möglichst kurz und bündig verfahren.

I. Tollens erhielt durch Umwandlung von Formaldehyd durch Aetzbaryt[2]) bei 55°—60° einen gelben, zum Theil in Aether löslichen Körper, welcher, drei Stunden bei 100° getrocknet, der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprach. Ich habe diese Versuche wiederholt, kann diese Angaben bestätigen und noch hinzufügen, dass dieses Produkt braun ist und sehr bitter schmeckt.

II. In neuester Zeit hat Tollens nach meinen Angaben mit Kalk bei gewöhnlicher Temperatur die Condensation des Formaldehyds vorgenommen, aber das Produkt 30 Stunden bei 90° getrocknet und findet statt im Mittel 44,4 % C wie oben, nun im Mittel 42,6 % C und will daraus die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ableiten. — Hierzu bemerke ich, dass in Folge der sehr labilen Beschaffenheit der Formose bei diesem lange fortgesetzten Trocknen bei 90° der ursprünglich süsse Geschmack in einen bittern umschlägt, woraus hervorgeht, dass der hierbei stattfindende Gewichtsverlust nicht das hygroskopische Wasser allein betrifft, sondern dass eine Zersetzung unter Wasserverlust eintritt. Hätte Tollens sich die geringe Mühe genommen und die Reductionsfähigkeit seines getrockneten Produktes für Fehling's Lösung bestimmt, so würde er gefunden haben, dass diese schon um über die Hälfte vermindert war. Nachdem ich bei meinen Arbeiten über Formose vor zwei Jahren ihre

[1]) Ann. Chem. 243, 334.

[2]) Ber. 15, 1633 u. 16, 919.

leichte Zersetzlichkeit beobachtet hatte, trocknete ich möglichst lange im Vacuum über Schwefelsäure und dann schliesslich noch kurze Zeit bei 80°--85°. Will man längere Zeit bei höherer Temperatur trocknen, so sollte man 70° nicht überschreiten. Tollens analysirte somit wieder einen zersetzten Zucker, diesmal war die Hauptzersetzung erst beim Erhitzen herbeigeführt worden, das erste Mal aber schon durch das heisse Barytwasser bei der Bereitung. Das unzersetzte Produkt gab mir im Mittel 40,2% C, entsprechend der Formel $C_6H_{12}O_6$[1]). Würde die Formose ein recht beständiger Körper sein und in möglichst grossen Krystallen anschiessen, so wäre sie allerdings längst entdeckt worden und wohl nie ein solcher Streit darüber entstanden.

III. Tollens meint, da der kaustische Kalk schon in der Kälte auf Formose bald einwirke, wäre es ganz unmöglich, die Gelbfärbung, d. h. die Wiederzersetzung der Formose kurz nach ihrer Bildung zu verhindern. Hierauf ist zu erwidern, dass bei der nöthigen Sorgfalt der richtige Zeitpunkt wohl beobachtet werden kann. Ich habe stets die Vorsicht gebraucht, die Condensationsmischung auf 5—6 Flaschen zu vertheilen, damit nicht Alles verloren war, im Falle in einer Flasche bereits Gelbfärbung d. h. beginnende Wiederzersetzung eingetreten war.[2]) Nur die ganz farblos gebliebenen Lösungen dürfen auf Formose verarbeitet werden. Ich habe ferner früher erwähnt[3]), dass man bei der nöthigen Vorsicht auch das Gelbwerden beim Einengen der Formoselösung wohl verhindern kann; besonders

[1]) Es sei hier auch auf den Umstand hingewiesen, dass Wehmer, der Mitarbeiter von Tollens, mittheilt, dass auch seine Analysen auf diese Formel stimmen. (Bot. Ztg. 1887. Nr. 44.)

[2]) Ich habe derlei praktische Handgriffe in meiner ursprünglichen Abhandlung (Dies. Journ. [2] 33, 321) nicht angeführt, weil ich vermuthete, dass Chemiker, die vertraut mit dem Umgehen mit labilen Stoffen sind, von selbst leicht darauf kommen würden. Da jene Gelbfärbung beim Contact mit Basen als Zeichen der Condensation des Formaldehyds von manchen angesehen wurde, so begreift sich, dass man stets nur zersetzte Formose erhalten hatte.

[3]) Ber. 20, 142.

leicht ist dieses, wenn die Oxalsäure bis zur deutlich sauren Reaction zugesetzt wird.

IV. Tollens hat das Osazon der Formose nicht darstellen können, was mir ein klarer Beweis ist, dass er wieder mit zersetzter Formose operirte; denn dasselbe scheidet sich — allerdings weit langsamer als bei Dextrose — nach 3—4 stündiger Digestion auf dem Wasserbade zuerst ölig aus, und giebt beim Reinigen mit Benzol und Umkrystallisiren aus Alkohol schön gelbe Nadeln.[1]) Auch hier ist Tollens mit einer späteren Mittheilung[2]) seines Mitarbeiters Wehmer in offenbarem Widerspruche; denn letzterer hat das Osazon erhalten und auch den Schmelzpunkt richtig bestimmt.[3])

V. Das von Tollens erhaltene „Methylenitan" hat eine Reductionskraft von $^1/_5$—$^1/_1$ derjenigen der Dextrose, während das der Formose nahezu dem der Dextrose gleich ist. Da fractionirte Fällungen der Formose mit Alkohol Produkte mit nur äusserst geringem Unterschied im Reductionsvermögen und Osazone von gleichem Schmelzpunkte lieferten, so glaube ich im Rechte zu sein, die Behauptung von Tollens, es lägen Gemenge vor, zurückzuweisen.

VI. Da nun Formose süss schmeckt, das Methylenitan aber bitter, da Formose Fehling's Lösung viermal stärker reducirt als das „Methylenitan", da Formose ein Osazon liefert, das Methylenitan aber nicht, da ferner die Zusammensetzung der Formose der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht, die des Methylenitans aber der Formel $C_6H_{10}O_5$, da ferner Formose beim Kochen mit kohlensaurem Kalk Kohlensäure nicht austreibt, wohl aber das Methylenitan, letzteres also eine Lactonnatur[4]) verrätl., so wird jeder billig Denkende mit mir einverstanden sein, wenn ich

[1]) Rascher erhält man es beim Eindampfen der Reactionsmischung bis zum Syrup.

[2]) Der Tollens'sche Artikel ist offenbar früher verfasst, als der Wehmer'sche.

[3]) Ber. **20**, 1617.

[4]) Ich habe früher bereits darauf hingewiesen, dass das „Methylenitan" als Hauptprodukt der Formosezersetzung einen saccharinartigen Charakter trägt.

energisch gegen den Vorschlag von Tollens protestire, die Formose ebenfalls mit dem Namen Methylenitan zu belegen. Es ist bis jetzt nicht Usus gewesen, eine Substanz mit demselben Namen zu belegen, wie ihre Zersetzungsprodukte.

VII. Tollens behauptet, ich hätte einen Rückzug angetreten, wenn ich erklärte, die Formose, obgleich ein wahrer Zucker, habe keine engeren Beziehungen zur Dextrose. Dieser Meinung war ich von Anfang an und habe dieselbe auch vom Sorbin und Eucalyn. Einer anderen Meinung hätte ich erst werden können, wenn eine Ueberführung in Dextrose oder Mannit geglückt wäre. Uebrigens verweise ich hier auf meine Auseinandersetzungen in den Berichten.[1])

VIII. Tollens weist die Behauptung zurück, dass Galactose mit Bierhefe nicht gährungsfähig sei. Indessen diese rührt nicht von mir selbst her, denn ich habe mich nie mit Galactose beschäftigt, sondern von Koch, der mit Nachdruck darauf hinwies[2]), so dass ich es für richtig hielt.

IX. Tollens nennt das Verfahren, mit erhitztem Kupferdraht Formaldehyd darzustellen, sein Verfahren. Mit welchem Rechte wird aus dem Hinweis klar, dass er früher mit Platin nur 2—3 procentigen Aldehyd in einer Operation herstellen konnte, ich aber das Kupfer in Vorschlag brachte, das mir einen solchen von 16%—20% lieferte. Seine Verbesserungen bestanden darin, dass er den Apparat viel mehr complicirte, den Methylalkohol gelinde erwärmte und Glimmerplättchen zum Einhüllen der Kupferspirale vorschlug, um das Springen der Röhre zu verhindern. Letzteren Zweck erreiche ich einfacher dadurch, dass ich gutes böhmisches Glas nehme. Indessen hierüber einen Prioritätsstreit zu entflammen, liegt mir fern; möge Tollens fortfahren, die Methode mit Kupfer als die seine zu bezeichnen.

München, Pflanzenphysiol. Inst., Februar 1888.

---

[1]) Ber. 20, 3040.

[2]) Dass. 20, Ref. 145. Beilstein (1881) und Richter (1882) führen in ihren Werken ebenfalls an, dass Galactose nicht gährungsfähig sei.

Ueber Benzoltetrasulfid und p-Toluoltetrasulfid;

nach Untersuchungen von A. Milch

mitgetheilt von

Robert Otto.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einem kleinen, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienenen Aufsatze habe ich vor einigen Monaten mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische Sulfinsäuren bezw. Sulfonsäurechloride diese zu Alkylpolysulfureten reducirt werden[1]) und mir nähere Mittheilungen über die Reaction und die dabei entstehenden Verbindungen vorbehalten. Da Hr. Milch, den ich mit den einschlägigen Versuchen betraute, in Folge veränderter Lebensstellung fernerhin nicht in der Lage ist, den Gegenstand weiter zu verfolgen und dieser, wie ich aus dem letzten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft entnehme, mittlerweile auch von P. Klason[2]) in Angriff genommen worden ist, so erscheint es angezeigt, die hierorts gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, zumal dieselben, wie ich glaube, im wesentlichen als abschliessende betrachtet werden können.

I. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Benzolsulfinsäure.

Auf eine verdünnte alkoholische Lösung der Benzolsulfinsäure scheint Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht einzuwirken. Wird die Lösung aber gelinde, auf etwa 60° erwärmt, so färbt sie sich gelb und scheidet reichliche Mengen von völlig farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden, langen, prismatischen Krystallen ab, die aus der monoklinen Modification

[1]) Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete; Ber. **20**, 2089.

[2]) Ueber Alkylpolysulfide; das. **20**, 3413.

des Schwefels bestehen.[1]) In dem Filtrate von diesen ist, vorausgesetzt, dass die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases lange genug gewährt hatte, ausser einer geringen Menge von in Alkohol bekanntlich nicht völlig unlöslichen Schwefels nur noch Phenyldisulfid enthalten. Dieses krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in gelblichen, schwefelhaltigen Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können. Sie schmelzen bei 60° und geben beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannte Farbenreaktion. Zinkstaub verwandelte die Verbindung in alkoholischer Lösung schnell in Phenylzinkmercaptid, woraus durch Säuren sofort das so penetrant riechende Phenylsulfhydrat in Freiheit gesetzt wurde.

In verdünnter alkoholischer Lösung wird demnach die Sulfinsäure zu Phenyldisulfid gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2H + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_2 + 3S + 4H_2O$$

reducirt.

Wesentlich anders gestaltet sich der Vorgang bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte alkoholische Lösung der Sulfinsäure. Leitet man in eine solche, die auf 1 Thl. Säure nicht mehr als 5 Thle. des Lösungsmittels enthält, unter gelindem Erwärmen das Gas, so färbt sie sich bald gelb und scheidet neben Krystallen prismatischen Schwefels ein gelbes Oel ab, welches aus Phenyltetrasulfid besteht. Unter diesen Umständen vollzieht sich die Reaction nach der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2 + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + S + 4H_2O.$$

Wenn nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Menge des Oeles nicht mehr zunimmt, und die über demselben stehende Flüssigkeit auch auf blaues Lackmuspapier nicht mehr bleichend einwirkt, zum Beweis dafür, dass

[1]) Nach Beobachtungen meines Herrn Collegen Dr. Kloos sind dieselben identisch mit den in Rammelsberg's Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie auf S. 40 in Fig. 7 abgebildeten Formen. Sie sind in der alkoholischen Flüssigkeit ziemlich lange beständig; ausserhalb derselben, an der Luft, gehen sie aber schnell in ausgebildete rhombische Pyramiden der gewöhnlichen Modification über.

sie frei von unzersetzter Sulfinsäure ist, dann trennt man das Oel von dem Alkohol, nimmt es in kaltem Aether auf, welcher den beigemengten Schwefel ungelöst lässt, und verdunstet die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme.

Sollte dem so erhaltenen Produkte Phenyldisulfid beigemengt sein, die Zersetzung demnach sich auch in dem Sinne der ersten Gleichung bewegt haben — was zuweilen unter nicht näher ermittelten Bedingungen, durchaus aber nicht immer der Fall ist — dann krystallisirt diese Verbindung bei längerem Verweilen des Oeles im Exsiccator fast vollständig heraus und lässt sich auf dem Wege der Filtration von dem flüssig bleibenden Tetrasulfid trennen.[1])

0,2034 Grm. eines so dargestellten Präparates gaben bei der Elementaranalyse 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.

0,129 Grm. eines Präparates einer anderen Darstellung lieferten nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,4265 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,1 %	51,0 %
H = 3,5 „	3,7 „
S = 45,4 „	45,4 „

Das Benzoltetrasulfid stellt ein dickliches, gelbes Oel dar, welches unangenehm, an Mercaptane erinnernd, aber nicht eben penetrant riecht, das Licht stark bricht, unlöslich in Wasser ist, leicht in Aether, weniger in Alkohol sich löst. Sein specifisches Gewicht wurde bei 14,5° zu 1,297 ermittelt. Was den chemischen Charakter der Verbindung anbelangt, so sind zwei ihrer Schwefelatome leicht abspaltbar.

Lässt man das Polysulfid bei gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln mit farblosem Schwefelammon unter

[1]) Der Weg der Bildung des Benzoltetrasulfids kann nicht auch über das sogen. Benzoldisulfoxyd gehen, welches sich bekanntlich leicht, aber immer neben Benzolsulfonsäure, aus Benzolsulfinsäure bildet und durch Schwefelwasserstoff (cf. Otto u. Rössing: Reduction der Ester von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff, Ber. 20, 2090) in Thiophenol und Benzoltetrasulfid verwandelt wird. Wäre dem so, hätte unter den Produkten der Einwirkung von H_2S auf die Sulfinsäure Benzolsulfonsäure vorkommen müssen, was niemals der Fall war.

Vermeidung eines Ueberschusses dieses Agens stehen, so färbt sich die Lösung bald gelb, unter Bildung von Mehrfach-Schwefelammon und Reduction des Tetrasulfids zu bei 60° schmelzendem Benzoldisulfid. Analog verhält sich das Tetrasulfid gegen concentrirte wässrige Kalilauge. Erwärmt man längere Zeit mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge oder mit einem Ueberschuss von Schwefelammon, so wird schliesslich auch das Phenyldisulfid gelöst, da dieses bekanntlich durch Kalilauge in Mercaptid und sulfinsaures Salz, durch Schwefelkalium in Mercaptid (unter Bildung von Kaliumdisulfid) verwandelt wird:

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 4\,KaOH = 3\begin{matrix}C_6H_5\\Ka\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}C_6H_5SO\\Ka\end{matrix}\Big\}O + 2H_2O,$$

und

$$(C_6H_5)_2S_2 + 2\,Ka_2S = \begin{matrix}2\,C_6H_5\\Ka\end{matrix}\Big\}S + Ka_2S_2.^{1})$$

Analog wirken Ammoniak und Schwefelammon.

Ebenso wurde das Benzoltetrasulfid reducirt durch eine wässrige Lösung von Cyankalium, wie auch durch Erhitzen mit Quecksilber, molekularem Silber oder Kupfer.

Dass aber trotz dieser leichten Abspaltbarkeit der zwei Atome Schwefel das Tetrasulfid dieselben chemisch gebunden enthält, geht aus seinem Verhalten gegen eine Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium wie auch von schwefligsaurem Natrium hervor. Selbst bei längerer Berührung mit diesen bei gelinder Wärme bleibt das Tetrasulfid unverändert, wird keine Spur von thiobenzolsulfonsaurem, resp. thioschwefelsaurem Salz gebildet. In Gleichem wirkt Zinkstaub in alkoholischer Lösung auf das Tetrasulfid nicht unter Bildung von Phenylzinkmercaptid und freiem Schwefel oder Schwefelzink ein, während dadurch bekanntlich Phenyldisulfid fast momentan zu Mercaptid reducirt wird.

Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig; bei der Destillation für sich zersetzt sie sich wesentlich in Schwefel und Phenylsulfid. Aus dem Destillate konnte durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine reichliche Menge von bei 128° — 129° schmelzendem Sulfobenzid erhalten werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf das Polysulfid ein; es scheidet sich Schwefel ab, unter Bildung einer wasserlöslichen Verbindung, vermuthlich Benzolsulfonsäure.

Das Benzoltetrasulfid bildet sich auch, und zwar ganz

---

[1]) Vergl. Otto: Ber. 9, 1637 u. 19, 3129.

glatt, bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiophenol nach dem Vorgange von P. Klason[1]) gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5 . SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl.$$

Zur Darstellung der Verbindung nach dieser Methode liess Hr. Milch die Agentien in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst auf einander einwirken, so zwar, dass er der Lösung des Thiophenols in kleinen Antheilen das Schwefelchlorür hinzufügte. Die Reaction vollzog sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so dass abgekühlt werden musste. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit anfangs mit Wasser, hierauf mit einer schwachen Lösung von Soda (zur Entnahme der letzten Reste von Salzsäure) gewaschen, dann der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Destillationsrückstand schliesslich durch Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vollends getrocknet.

Das so erhaltene Benzoltetrasulfid glich in jeder Hinsicht dem auf oben angegebenen Wege aus Benzolsulfinsäure dargestellten Präparate.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,1 %	50,9 %
H = 3,5 „	3,5 „
S = 45,4 „	45,9 „

II. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Paratoluolsulfinsäure.

In verdünnter gelinde erwärmter alkoholischer Lösung wird die p-Toluolsulfinsäure durch Schwefelwasserstoff analog der Benzolsulfinsäure unter Abscheidung von monoklinem Schwefel zu p-Toluoldisulfid reducirt. Dieses bleibt aus der alkoholischen Lösung in kleinen, durch etwas Schwefel verunreinigten Krystallen zurück und lässt sich leicht durch Aufnehmen in kaltem Aether u. s. w. in den Zustand völliger Reinheit überführen. Es schmolz bei 43° und gab, in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, ein Mercaptid, aus welchem Salzsäure mit den Wasserdämpfen flüchtiges p-Toluolsulfhydrat vom Schmelzpunkt 43° frei machte.

Wird hingegen unter gelindem Erwärmen eine concentrirte alkoholische Lösung von Toluolsulfinsäure anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht neben monoklinem Schwefel ein anfangs ölförmiges, in der Kälte leicht erstarrendes Reactionsprodukt, welches entweder aus einem

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 214.

Toluoltetrasulfid oder aus einem Gemenge dieser Verbindung und wenig Toluoldisulfid besteht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin das Tetrasulfid weit weniger löslich ist als das Disulfid, lässt sich das Gemenge leicht in seine Componenten trennen. Toluolsulfinsäure und Schwefelwasserstoff verhalten sich also wie Benzolsulfinsäure und Schwefelwasserstoff gegen einander unter gleichen Bedingungen.

Das p-Toluoltetrasulfid bildet kleine geruchlose Blättchen von schwachem Perlmutterglanze, die einen Stich ins Gelbliche besitzen, bei 75° schmelzen, bei der Destillation sich unter Abspaltung von Schwefel zersetzen, in Wasser unlöslich sind, sich leicht in Aether und auch in heissem Alkohol lösen.

0,1394 Grm. der Verbindung gaben 0,2768 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

0,0456 Grm. gaben nach der Methode von Carius 0,1360 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,2 %	54,2 %
H = 4,5 „	4,9 „
S = 41,3 „	41,0 „

Gegen Salpetersäure, Zinkstaub, molekulares Silber, Quecksilber, Schwefelammon, Aetzkali, schwefelsaures Natrium und toluolsulfinsaures Natrium verhält sich das Toluoltetrasulfid analog dem Benzoltetrasulfid, nur mit dem Unterschiede, dass die Reduction zu Disulfid, im Falle eine solche stattfindet, weniger prompt als bei der entsprechenden Benzolverbindung von statten geht.[1])

Das p-Toluoltetrasulfid bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorschwefel auf eine Lösung von Toluolsulfhydrat in Schwefelkohlenstoff. Die so erhaltene Verbindung glich durchaus dem aus der Sulfinsäure durch Reduction mittelst Schwefelwasserstoffs dargestellten Alkylpolysulfureto.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,2 %	54,1 %
H = 4,5 „	4,8 „
S = 41,3 „	—

[1]) Ich habe in der oben erwähnten vorläufigen Mittheilung angegeben, das Toluoltetrasulfid werde z. B. durch Schwefelammon nicht reducirt. Diese Angabe beruht auf einem Irrthume. Es findet Reduction anfangs zu Disulfid statt, nur weit langsamer als bei dem Benzoltetrasulfid unter gleichen Bedingungen, wie oben bereits hervorgehoben wurde. Beide Tetrasulfide scheinen sich langsam von selbst zu zersetzen. In einem vor Jahren dargestellten Präparate der Benzolverbindung haben sich nach und nach Krystalle von Schwefel abgeschieden und ein Präparat von Toluoltetrasulfid, welches vor etwa 8 Monaten bei 74° schmolz, schmilzt jetzt bei etwa 65° und zeigt eine entschiedenere gelbliche Färbung, als vordem.

III. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen das Chlorid der Benzolsulfonsäure und die Chloranhydride anderer aromatischer Sulfonsäuren.

Auf eine kalte alkoholische Lösung von Benzolsulfonchlorid[1]) wirkt Schwefelwasserstoff langsam unter Abscheidung von Schwefel ein. In den von dem Schwefel getrennten Flüssigkeiten konnten als Reductionsprodukte des Säurechlorids Thiophenol, Benzoldisulfid und ein öliger Körper nachgewiesen werden, der an farbloses Schwefelammon Schwefel abtrat und dabei ein bei 60° schmelzendes Benzoldisulfid überging, also wohl Benzoltetrasulfid darstellte.

Auf das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure wirkt Schwefelwasserstoff nicht ein. Bei längerem Durchleiten des trocknen Gases durch das im Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzte Chlorid blieb dasselbe völlig unverändert. Ebensowenig wurde das Chlorid der Metadisulfonsäure des Benzols und das der Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids[2]) durch Schwefelwasserstoff verändert.

Braunschweig, Februar 1888.

Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen;

von

E. Ostermayer.

Im ersten Hefte dieser Zeitschrift, welches mir zufälliger Weise erst jetzt zu Händen kam, veröffentlicht Hr. Dr. Kehrmann eine Mittheilung I. über Jodphenolsulfonsäuren, welche mich zur Wahrung der Priorität und aus verschiedenen anderen Gründen zu nachfolgender Erwiderung zwingt.

Wiewohl in einem zunächst für wissenschaftliche Kreise bestimmten Journale gegenseitige persönliche Auseinander-

[1]) NB. In der Kälte löst sich das Chlorid in Alkohol ohne Zersetzung zu erleiden auf.

[2]) Vergl. R. Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. Ber. 19, 2417.

setzungen nicht angezeigt sind, da sie fast stets einen gewissen Schatten hinterlassen, so zeigt doch schon der Titel dieser Zeitschrift, dass sie auch zu der Industrie in nahen Beziehungen steht, und darf ich daher wohl annehmen, dass es mir gestattet sei, hiermit die Geschichte der Jodphenolsulfonsäuren etwas näher zu beleuchten.

Bei Gelegenheit der letzten Naturforscherversammlung zu Wiesbaden im vorigen Jahre hatte die Firma H. Trommsdorff in Erfurt unter einer Collection verschiedener Präparate auch ein solches mit der Bezeichnung „Sozojodol" (Jodparaphenolsulfonsäure) ausgestellt mit der Bemerkung, dass dasselbe zum Patent angemeldet sei.

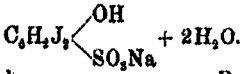
Ende September nun erhielt ich von Hrn. Kehrmann ein Schreiben, worin er mir mittheilte, dass er ebenfalls schon vor einiger Zeit denselben Gegenstand bearbeitet habe und mich zugleich ersuchte, ihm die Patentschrift mitzutheilen.

Unter der Voraussetzung gegenseitiger Loyalität habe ich diesem Wunsche entsprochen und zwar in der sicheren Annahme, dass das von meiner Firma angemeldete Verfahren zur Darstellung dieser neuen Verbindungen auch nach allen Richtungen hin gewahrt sei. Diesen letzteren Punkt mag wohl auch Hr. Kehrmann eingesehen haben, trotzdem versuchte derselbe im Verlaufe einer längeren Correspondenz Vortheil aus der Sache zu ziehen, indem er mir, resp. meiner Firma den Vorschlag machte, gegen eine einmalige Zahlung einer zu bestimmenden Summe auf seine vermeintlichen Rechte zu verzichten.

Uebrigens fällt es mir leicht, die an sich schweren Vorwürfe des Hrn. Kehrmann zurückzuweisen, da Alles das und noch weit mehr, was er über die neuen Verbindungen, resp. deren Zusammensetzung publicirt, mir längst bekannt und auch bereits vor längerer Zeit an competenter Stelle niedergelegt ist.

Ich selbst habe aus naheliegenden Gründen überhaupt noch gar nichts über diese neuen Verbindungen publicirt, selbst dann nicht, als ich wahrnahm, dass die bereits in einige Zeitschriften gelangte Formel nicht richtig sei. Wenn Hr. Kehrmann mit dem Patentwesen bekannt wäre, so musste er wissen, dass es nicht im Interesse des Industriellen liegt, sich sofort für eine neue Erfindung mit wissenschaftlichem Ruhm zu bedecken, bevor er die praktische Seite derselben sicher gestellt hat, und eben deshalb werden seine (des Industriellen) Mittheilungen an Dritte über einen solchen Gegenstand nicht immer so haarscharf wiedergegeben werden.

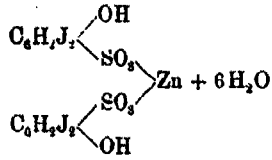
Was nun die Zusammensetzung dieser Verbindungen betrifft, so stimmen meine Untersuchungen im Allgemeinen mit denen des Hrn. Kehrmann überein, demnach ist das sogenannte leicht lösliche Sozojodol, wie es jetzt in den Handel kommt, das saure Natriumsalz einer Dijodparaphenolsulfonsäure, entsprechend der Formel:



Gefunden:		Berechnet:
H_2O = 8,1 %		7,43 %
S = 6,9 „		6,68 „
J = 52 54 „	(im Mittel)	52,48 „
C = 14,35 „		14,97 „

Das schwerlösliche Sozojodol ist das entsprechende saure Kaliumsalz, welches übrigens kein Krystallwasser enthält. Das neutrale Kaliumsalz bildet ausserordentlich leicht lösliche schwere Krystalle und zersetzt sich in conc. Lösung bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Das saure Zinksalz:



enthält 6 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

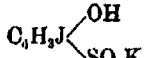
Besonders schön krystallisiren ferner das saure Ammonsalz, Bleisalz und Quecksilbersalz.

Die freie Säure ist ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt am leichtesten aus alkoholischen Lösungen in farblosen, langen, dicken Nadeln. Aus dem Umstande, dass die Dijodparaphenolsulfonsäure zweierlei Salze bildet und aus der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit der diese Verbindungen, besonders die jodirten Thymolsulfonsäuren, Jod abspalten, habe ich den Schluss gezogen und diese meine Meinung auch schon vor längerer Zeit privatim geäussert, dass sehr wahrscheinlich beide Jodatome sich in nächster Nähe der Hydroxylgruppe befinden.

Noch will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass, wie dies auch die Analyse von Hrn. Kehrmann zeigt (3 % Differenz), die Jodbestimmung auf dem gewöhnlichen Wege gerade bei diesen Verbindungen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, ein Umstand, welcher auch ursprünglich bedauerlicher Weise die Veranlassung gab, dass bei der ersten

Analyse so wenig Jod gefunden wurde, dass, da eben nur eine Jodbestimmung zunächst ausgeführt wurde, die gefundene Menge vielmehr auf eine Monojodsulfonsäure oder aber auf ein Doppelsalz passte. Hr. Dr. Lassar's Angaben über die chemische Zusammensetzung des Sozojodols stützen sich daher selbstverständlich auf meine ursprüngliche Annahme, da er nicht den chemischen, sondern den therapeutischen Theil der Untersuchung geführt hat, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen besonderen Dank ausspreche.

Bei der Jodirung entsteht indessen noch eine andere jodirte Phenolsulfonsäure in nicht unwesentlicher Menge, deren Kalisalz aus heissem Wasser in dicken, farblosen Krystallen erhalten wird, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen, doch liegt aller Wahrscheinlichkeit nach hier das Kalisalz einer Monojodphenolsulfosäure vor.



	Gefunden:	
	J	K
	36,5 %	11,1 %.

Während das dijodphenolsulfonsaure Kalium mit Chlorbaryum einen in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag giebt, verhält sich dieses Salz indifferent dagegen, indem es ein leicht lösliches Baryumsalz bildet, ebenso verschieden ist das Verhalten gegen salpetersaures Silber, indem jenes Silbersalz auch in heissem Wasser äusserst schwer, dieses dagegen leicht löslich ist und in sehr schönen farblosen Nadeln aus heissem Wasser herauskrystallisirt.

Schliesslich kann ich nicht umhin noch zu bemerken, dass ich es ruhig den Lesern dieser Zeitschrift überlasse, sich ein Urtheil zu bilden über das eigenthümliche Verfahren des Hrn. Dr. Kehrmann, insofern derselbe es über sich gebracht hat, von einer vertraulichen Privatmittheilung über einen zum Patent angemeldeten Gegenstand öffentlichen Gebrauch zu machen und die spätere nähere Beschreibung solcher neuen Verbindungen anzukündigen, welche, wie ihm aus der Patentschrift bekannt, bereits von meiner Firma dargestellt sind; im Uebrigen bin ich weit davon entfernt, die moralische Berechtigung zur Veröffentlichung des übrigen Theils seiner Abhandlung irgendwie in Frage zu ziehen.

Erfurt, 8. Februar 1888.

Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze;

von

Armin Röhrig.

Die ersten Mittheilungen über die Wirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle verdanken wir den Chemikern Berthollet, Fourcroy[1]) und Vauquelin. 40 Jahre später erschienen die werthvollen Arbeiten von Fordos und Gélis[2]), die uns Aufschluss gaben über das Verhalten der schwefligen Säure zu den Metallen Zink, Eisen, Zinn, Nickel, Cadmium, Kalium und Natrium. Die Resultate dieser Arbeiten sind fast unangefochten geblieben und regten zum Studium der schwefligsauren Salze an.

Im Herbste desselben Jahres veröffentlichte Dr. Vogel sen.[3]) in München einige interessante Versuche über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalloxyde.

Das kommende Jahr 1844 brachte fast zu gleicher Zeit zwei umfassende Arbeiten über die schwefligsauren Salze.

Die Aufgabe der Untersuchungen von J. S. Muspratt[4]) bestand nicht allein in einer genauen Beobachtung der Umstände, unter denen sich die schwefligsauren Salze bilden, sondern auch in einer Vergleichung ihrer Krystallform und Zusammensetzung mit denen der kohlensauren Salze. Muspratt war der erste, der auf eine Analogie der schwefligsauren und kohlensauren Salze hinwies und diese durch seine Arbeiten zu bestätigen versuchte.

Gleichzeitig behandelte denselben Gegenstand C. Rammelsberg.[5]) In seiner Einleitung sagt er, sich auf die

---

[1]) Crell. Ann. 1800, 2, 405.
[2]) Compt. rend. Nr. 19. 1843.
[3]) Journ. de Pharm. (Sept. u. Octob. 1843).
[4]) Ann. Chem. 50, 259.
[5]) Pogg. Ann. 67, 245.

Muspratt'schen Mittheilungen beziehend: „die darüber erschienene Abhandlung enthält neue Thatsachen, ist aber nicht geeignet, eine anderweitige Bearbeitung des Gegenstandes unnütz zu machen." Diese Bemerkung bezieht sich lediglich auf die Thatsache, dass mit wenigen Ausnahmen die Versuche Rammelsberg's von denen Muspratt's wesentlich abweichen.

Von grosser Bedeutung war Rammelsberg's Entdeckung, dass das von früher schon bekannte, von Chevreul zuerst analysirte schwefligsaure Kupfersalz kein Oxydul- oder Oxydsalz allein, sondern eine Verbindung beider ist. Diese Berichtigung gab bis in die neuere und neueste Zeit Anlass zum speciellen Studium der schwefligsauren Kupfersalze und daran anschliessend der Sulfate des Eisens und des Quecksilbers. Die Literatur dieser Salze ist sehr ausgedehnt; bezüglich der Resultate der neuesten Untersuchungen muss ich auf die betreffenden Abhandlungen[1]) verweisen. Von einer Untersuchung der Sulfite des Kupfers, des Eisens und des Quecksilbers wurde in nachfolgender Beschreibung der schwefligsauren Salze abgesehen.

Die Arbeiten von Muspratt und Rammelsberg sind die umfassendsten und blieben trotz der Verschiedenheiten, die sie aufweisen, massgebend.

Die in dem Folgenden enthaltene Untersuchung über die schwefligsauren Salze wurde im II. chem. Universitäts-

---

[1]) Ueber Sulfite des Kupfers: Chevreul: Ann. Chim. **83**, 181; Rayojski: Dies. Journ. **53**, 408; Péan de St. Gilles: Ann. Chim. [3] **42**, 84; Döpping: Petersburg. Akad. Bull. **9**, 179. (1851); Parkmann: Sill. Am. J. [2] **33**, 332; Millon u. Commaille: Compt. rend. **57**, 820. (1863); Geitner: Ann. Chem. **129**, 350. (1864); Commaille: J. Pharm. **6**, 109. (1867); Svensson: Svafvelsyrliga Salter, Lund **1870**, 13; Ber. **4**, 713; Étard: Compt. rend. **93**, 725. Ueber Sulfite des Eisens: Fordos u. Gélis, Muspratt: Phil. Mag. [3] **30**, 414. JB. **1847** u. **1848**, 369; Berthier: Ann. Chim. **50**, 377; Koene: Pogg. Ann. **63**, 453; Brewster: Schweigg. Journ. **33**, 344; Sénarmont: JB. **1856**, 397; Tobler: JB. **1855**, 310 Ueber Sulfite des Quecksilbers: Péan de St. Gilles: Ann. Chim. [3] **36**, 80. (1852); Rammelsberg: Pogg. Ann. **67**, 405. H. Wicke: Ann. Chem. **95**, 176. (1855.)

Laboratorium in Berlin unter Leitung des Hrn. Geheimrath Professor Dr. C. Rammelsberg begonnen und im Laboratorium der Herren Professoren Dr. E. v. Meyer und Dr. Weddige in Leipzig zu Ende geführt. Für die gütige Unterstützung bin ich meinen verehrten Lehrern in hohem Grade zu Dank verpflichtet.

Die Aufgabe dieser Untersuchung war, eine Vermittelung zwischen den abweichenden Angaben der Muspratt'schen und Rammelsberg'schen Arbeiten anzustreben. Dargestellt und analysirt wurden die bis jetzt unbekannten Salze des Wismuths, des Zinns, des Lithiums, des Thalliums, ferner die Doppelsalze der Alkalien, das Kalium-Natrium- (resp. das Natrium-Kalium-), das Lithium-Kalium- und das Lithium-Natriumsulfit.

Für meine Versuche kam theils in Kuhnheim'schen Ballons comprimirte schweflige Säure zur Verwendung, theils wurde diese durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Schwefelsäure dargestellt. Das zur Anwendung gelangte Material war stets nach Angaben von Fresenius[1]) gereinigt.

Neutrales schwefligsaures Kalium.

Von den Kalisalzen der schwefligen Säure sind uns drei bekannt, ein gesättigtes, ein halbgesättigtes und ein pyroschwefligsaures Salz.

I. Das gesättigte, neutrale Salz erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali. Durch Verdunsten auf dem Wasserbade entsteht ein wässriger Krystallbrei; unter der Glocke neben Vitriolöl schiessen nach längerer Zeit zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle an. Die Eigenschaften derselben sind von Muspratt und Anderen genau beobachtet worden, so dass eine Erwähnung derselben hier überflüssig erscheint. Eine Angabe Muspratt's muss jedoch berichtigt werden. Bei längerem Glühen im Tiegel zerfällt das Salz nicht nach der Formel:

$$5K_2SO_3 = SO_2 + 3K_2SO_4 + K_2S + K_2O,$$

[1]) Fresenius: Anleitung zur qualit. chem. Analyse.

sondern, wie Rammelsberg dieselbe für das Natronsalz nachgewiesen hat, nach:

$$4\,K_2SO_3 = K_2S + 3\,K_2SO_4.$$

Alkohol zieht aus der Schmelze K_2S aus.

Zur Analyse wurde, wie bei allen Bestimmungen der Alkalisalze, die schweflige Säure durch Chlor zu Schwefelsäure oxydirt, diese durch Chlorbaryum ausgefällt. Zur Bestimmung der Basis wurde das Sulfit mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, geglüht und als Sulfat gewogen. Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

I. 0,6923 Grm. Substanz gaben 0,6148 Grm. K_2SO_4, entsprechend 47,98 % K_2O.

II. 0,7349 Grm. Substanz gaben 0,6508 Grm. K_2SO_4, entsprechend 47,84 % K_2O.

III. 0,5342 Grm. Substanz, mit Chlor oxydirt und mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0,6394 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 32,88 % SO_2.

IV. 0,6216 Grm. Substanz, ebenso behandelt, gaben 0,7450 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 32,91 % SO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2O	48,51	47,98 %	47,84 %
$2\,H_2O$	18,52	19,14 „	19,15 „
SO_2	32,97	32,88 „	32,91 „
$K_2SO_3 + H_2O$	100,00	100,00 %	100,00 %

Die Formel für das gefundene Salz, $K_2SO_3 + 2\,H_2O$, ist analog der von Muspratt gegebenen.

Ein anderes neutrales schwefligsaures Kalisalz scheint nicht zu existiren.

II. Das halbgesättigte, saure schwefligsaure Kali wird erhalten durch Ausfällen einer mit schwefliger Säure übersättigten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali mit absolutem Weingeist. Man erhält so eine nadelförmige, weisse Krystallmasse, die nach Zugabe von wenig Wasser, wie das gleich zusammengesetzte Natronsalz, zusammenbackt. Seine Eigenschaften und Reactionen sind hinlänglich bekannt.

Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

I. 1,3784 Grm. Substanz, mit H_2SO_4 eingedampft, ergab 0,9984 Grm. K_2SO_4, entsprechend 39,12 % K_2O.

II. 1,3335 Grm. Substanz ergab 1,3325 Grm. K_2SO_4, entsprechend 39,28 % K_2O.

III. 0,6717 Grm. Substanz, mit Chlor oxydirt und durch $BaCl_2$ ausgefällt, ergab 1,3045 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 53,34 % SO_3.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
K_2O	39,21	39,12	39,28 %
$2SO_3$	53,31	53,34	— „
H_2O	7,48	—	— „
$KHSO_3$	100,00		

Die aus den gefundenen Procenten berechnete Formel $KHSO_3$ bestätigt die Angaben von Muspratt, Rammelsberg und Marignac.

III. Das pyroschwefligsaure Salz wurde zuerst von Muspratt beschrieben. Man erhält es durch Einleiten von schwefliger Säure in eine heiss gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali bis die Lösung grün gefärbt ist und stark nach Säure riecht. Unter der Glocke neben Vitriolöl effloreseirt die Flüssigkeit und setzt nach einiger Zeit wasserhelle Krystalle von monoklinem Habitus ab; dieselben sind sehr hart, riechen beim Zerreiben stark nach schwefliger Säure, lösen sich schwer in Wasser. Als Pulver verlieren sie im Vacuum schweflige Säure und gehen über in das neutrale Salz. Beim Erhitzen zerfallen sie nach der Formel:

$$2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + S + SO_2.$$

Die Eigenschaften des Salzes sind von Muspratt beschrieben worden; die Krystallform wurde eingehend von Marignac[1]) studirt.

Das Salz wurde zwischen Fliesspapier gepresst; die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,8278 Grm. Substanz gaben 0,6048 Grm. K_2SO_4.
II. 0,7352 Grm. Substanz gaben 0,5758 Grm. K_2SO_4.
III. 0,5876 Grm. Substanz gaben 1,2311 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente:

	Theorie:	Versuch: I.	II.
K_2O	42,38	42,43 %	42,31 %
$2SO_2$	57,62	57,58 „	57,58 „
$K_2S_2O_5$	100,00	100,01 %	99,89 %

Die Formel des Salzes $K_2S_2O_5 = K_2SO_3 + SO_2$ entspricht den Angaben von Muspratt und Marignac.

[1]) Ann. Min. [5] 12, 32.

Natronsalze.

Die Sulfite des Natrons sind denen des Kalis analog; es existiren ebenfalls drei verschiedene Salze, ein neutrales, ein halbgesättigtes und ein pyroschwefligsaures.

I. Zur Darstellung des neutralen Salzes füge man zu einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron noch ebenso viel des letzteren, als angewendet wurde. Beim Stehen an der Luft oder unter der Glocke neben Vitriolöl setzt die Flüssigkeit Krystalle des monoklinen Systems ab. Die Eigenschaften desselben sind hinlänglich bekannt.

Nach Muspratt sollen aus einer sauren Lösung nach einiger Zeit unter der Glocke über Schwefelsäure sich schiefe Prismen eines neutralen schwefligsauren Natronsalzes absetzen, welches die Zusammensetzung: $Na_2SO_3 + 10H_2O$ hat. In seinen weiteren Berichten[1]), die gegen die widersprechenden Mittheilungen Rammelsberg's gerichtet waren, bestätigt Muspratt seine Resultate durch weitere Analysen. Rammelsberg hatte bei all seinen Versuchen nur ein Salz $Na_2SO_3 + 7H_2O$ gefunden, berichtigte jedoch seine Angaben durch neu ausgeführte Analysen[2]), wonach dem neutralen Salze nicht 7 Mol., sondern 6 Mol. Krystallwasser zukommen. Vauquelin beschreibt ein Salz mit 8 Mol. Wasser.

Infolge der unverkennbaren Analogie der Sulfite und Carbonate der Alkalien konnte vermuthet werden, dass das Sulfit analog dem Carbonat bei wechselnder Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisirt. Diese Vermuthung wurde schon von Muspratt ausgesprochen, fand aber bis heute, auch durch diese Untersuchungen, keine Bestätigung.

Marignac, Spring u. a. berichten nur von einem Salz mit 7 Mol. Wasser, während Muspratt's und Rammelsberg's Versuche nur von ihnen selbst wiederholt, von Anderen nicht bestätigt werden konnten.

---

[1]) Ann. Chem. **64**, 240.

[2]) Pogg. Ann. **94**, 507.

Zu folgenden Versuchen wurden stets frisch bereitete, schwach saure, mässig concentrirte Lösungen verwendet. Es wurden alle Versuche wiederholt ausgeführt, von denen ich aus jeder Kategorie nur einen als Beleg für meine Behauptung, dass das neutrale schwefligsaure Natrium nur mit 7 Mol. Wasser krystallisirt, anführe.

Es wurden Lösungen a) auf dem Sandbade (80°—90°), b) auf dem Wasserbade (50°—60°), c) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (18°—20°) unter der Glocke über Schwefelsäure, d) unter der Glocke (bei 5°—8°) dem Verdunsten überlassen. In allen Fällen setzten sich wasserhelle, prismatische Krystalle des monoklinen Systems ab.

Bei der Analyse der sorgfältig getrockneten, noch wasserhellen Krystalle erhielt ich folgende Resultate:

a)	2,0332	Grm.	Substanz	gaben	1,1456 Grm.	Na_2SO_4
	0,7689	„	„	„	0,7099 „	$BaSO_4$
b)	0,5600	„	„	„	0,3179 „	Na_2SO_4
	1,0448	„	„	„	0,9654 „	$BaSO_4$
c)	1,8626	„	„	„	1,0493 „	Na_2SO_4
	0,5402	„	„	„	0,5015 „	$BaSO_4$
d)	2,0340	„	„	„	1,1473 „	Na_2SO_4
	0,5340	„	„	„	0,4899 „	$BaSO_4$

Die angegebenen Versuchszahlen führen, das Wasser aus der Differenz berechnet, zu folgenden Procenten:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	c	d
Na_2O	24,62	24,60	24,78	24,59	24,68%
SO_2	25,42	25,37	25,38	25,49	25,20 „
$7H_2O$	49,96	50,08	49,84	49,92	50,12 „
$Na_2SO_3+7H_2O$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00%

. Das aus verschiedenen Lösungen bei wechselnder Temperatur auskrystallisirte schwefligsaure Natron hat dieselbe Zusammensetzung $Na_2SO_3 + 7H_2O$.

II. Das halbgesättigte, saure schwefligsaure Natron wird aus einer mit schwefliger Säure gesättigten concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron durch Krystallisiren oder Ausfällen mit Alkohol erhalten. Die Eigenschaften des Salzes sind denen des Kalisalzes sehr ähnlich. Sein Ver-

halten im zugeschmolzenen Rohr ist, wie früher[1]) schon nachgewiesen worden, aus folgender Formel ersichtlich:

$$6\,NaHSO_3 = 3\,Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2\,H_2O.$$

Es wurden wiederum Lösungen a) auf dem Sandbade, b) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und c) bei niedrigerer Temperatur (5° — 8°), beide letzteren über Schwefelsäure verdunstet. Nach sehr sorgfältigem Trocknen ergaben die Analysen ungleiche Resultate:

a_1)	0,7294	Grm.	Substanz gaben	0,5280	Grm. Na_2SO_4
	1,5870	„	„ „	3,6997	„ $BaSO_4$
a_2)	2,4697	„	„ „	1,8045	„ Na_2SO_4
	1,9916	„	„ „	4,6767	„ $BaSO_4$
b)	0,8298	„	„ „	0,5633	„ Na_2SO_4
	0,5432	„	„ „	1,2172	„ $BaSO_4$
c)	0,7654	„	„ „	0,5135	„ Na_2SO_4
	0,4828	„	„ „	0,9662	„ $BaSO_4$

Daraus berechneten sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: a_1	Gefunden: a_2
$2\,Na_2O$	31,29	31,60	31,89%
$4\,SO_3$	64,21	64,03	64,49 „
$1\,H_2O$	4,50	4,37	3,62 „
$2(Na_2O \cdot 2SO_2) + H_2O$	100,00	100,00	100,00%

	Berechnet:	Gefunden: b	Gefunden: c
Na_2O	29,80	29,64	29,58%
$2\,SO_2$	61,55	61,53	61,32 „
H_2O	8,65	8,81	9.10 „
$NaHSO_3$	100,00	100,00	100.00%

Die aus den gefundenen Procenten berechneten Formeln führen uns auf zwei Salze $2\,Na_2S_2O_5 + H_2O$ und $NaHSO_3$, ersteres wurde von Rammelsberg, das andere von Muspratt beschrieben. Das Rammelsberg'sche Salz ist aufzufassen als ein Gemenge des halbgesättigten und des pyroschwefligsauren Salzes:

$$2Na_2O \cdot 4SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3 + Na_2S_2O_5.$$

III. Das pyroschwefligsaure Natron ist dem Kalisalz ganz analog; aus einer mit schwefliger Säure stark übersättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten des Syrups aus.

[1]) Barbaglia und Gucci: Ber. 1889, S. 2325.

Analyse des Salzes:

0,7988 Grm. Substanz gaben 0,5993 Grm. Na_2SO_4.
0,6212 „ „ „ 1,5287 „ $BaSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	32,64	32,78 %
$2SO_2$	67,36	67,51 „
	100,00	100,29 %

Die Formel des Salzes ist $Na_2O.2SO_2$.

Lithiumsalze.

Leitet man schweflige Säure in Wasser, in dem Lithiumcarbonat suspendirt ist, bis alle Kohlensäure vertrieben ist, so erhält man eine gelbgrüne concentrirte Lösung, die durch frei gewordene Wärme eine geringe Temperaturerhöhung zeigt. Auch bei der Umsetzung des Kali- und Natroncarbonats in Sulfit wurde Wärmeentwicklung beobachtet. Aus der Lösung des schwefligsauren Lithions schlägt absoluter Alkohol ein weisses, mehliges Pulver nieder; auf dem Wasserbade eingeengt, lässt die concentrirte Lösung beim Erkalten fast alles Lithiumsulfit in wasserhellen, glänzenden Nadeln ausfallen. Dieselben erhält man auch unter der Glocke über Schwefelsäure. Jeder Versuch, nach bekanntem Verfahren ein saures Salz darzustellen, scheiterte. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein um 1 Mol. Wasser reicheres neutrales Sulfit, eine mehlige, hygroskopische Masse, Aether dasselbe in feinen glänzenden Nadeln.

Die Analogie der Carbonate und Sulfite findet hier einen neuen Beleg; ein saures kohlensaures Lithium ist ebenso wenig bekannt, als es gelungen ist, ein saures schwefligsaures Lithium darzustellen.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht, in wässrigem Alkohol zum Theil und in Aether sehr wenig löslich, es ist nicht luftbeständig; feucht der Luft ausgesetzt überzieht es sich mit einer gelben Decke, es oxydirt sich.

Beim Erhitzen verliert es alles Wasser, schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten schmelzartig gesteht und in perlmutter-

glänzende Bruchstücke zerfällt. Mit Salzsäure entwickelt die Schmelze Schwefelwasserstoff, die Umsetzung geschieht nach:

$$4\,Li_2SO_3 = 3\,Li_2SO_4 + Li_2S.$$

Bei der Analyse wurde die Basis als Sulfat bestimmt, die schweflige Säure durch Chlor zu Schwefelsäure oxydirt, diese mit Chlorbaryum gefällt; das gewogene schwefelsaure Baryum enthält fast immer geringe Mengen Lithium; die Procente der schwefligen Säure sind deshalb zuweilen etwas höher als in Wirklichkeit berechnet.

Es wurde analysirt:

a) (1, 2, 3) das auf dem Wasserbad in Nadeln auskrystallisirte Salz,

a_1) über Vitriolöl getrocknet,

a_2) und a_3) zwischen Fliesspapier getrocknet,

b) das durch Alkohol aus neutraler Lösung als mehliges Pulver gefällte, über Schwefelsäure getrocknete Salz,

c) das aus stark saurer Lösung durch Alkohol mehlig ausgefällte, über H_2SO_4 getrocknete Salz,

d) das durch Aether aus saurer Lösung als feine, wasserhelle Nadeln gefällte, zwischen Fliesspapier getrocknete Salz.

Folgende Resultate wurden erhalten:

a_1)	0,4836	Grm.	Substanz	gaben	0,4649	Grm. Li_2SO_4
	0,4716	„	„	„	0,9781	„ $BaSO_4$
a_2)	0,6075	„	„	„	0,5884	„ Li_2SO_4
	0,5216	„	„	„	1,1065	„ $BaSO_4$
a_3)	0,4390	„	„	„	0,4202	„ Li_2SO_4
b)	0,3515	„	„	„	0,3388	„ Li_2SO_4
	0,8469	„	„	„	0,7209	„ $BaSO_4$
c)	0,3940	„	„	„	0,3351	„ Li_2SO_4
	0,3724	„	„	„	0,6667	„ $BaSO_4$
d)	0,7897	„	„	„	0,6601	„ Li_2SO_4
	0,2197	„	„	„	0,3872	„ $BaSO_4$

Aus diesen Zahlen berechnen sich für die aus neutralen Lösungen erhaltenen Salze folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a_1	a_2	a_3	b
Li_2O	26,78	26,22	25,42	26,10	26,28%
SO_2	57,14	56,97	58,27	—	57,08 „
H_2O	16,08	16,81	15,31	—	16,64 „
$Li_2SO_3 + H_2O$	100,00	100,00	100,00	—	100,00%

Daraus folgt die Formel $Li_2SO_3 + H_2O$.

Es berechnen sich für die aus saurer Lösung erhaltenen Salze die Procente:

	Berechnet:	Gefunden: b	c
Li_2O	23,07	22,69	22,79 %
SO_2	49,25	49,18	48,41 „
$2H_2O$	27,68	27,83	28,80 „
$Li_2SO_3 + 2H_2O$	100,00	100,00	100,00 %

Die Formel dieses Salzes ist $Li_2SO_3 + 2H_2O$.

Dem Salze $Li_2SO_3 + H_2O$ werden wir bei der späteren Besprechung der Doppelsalze wieder begegnen.

Ammoniaksalze.

Nach **Muspratt** entsteht das neutrale Salz durch gleichzeitiges Einleiten von schwefliger Säure und Ammoniakgas in absoluten Alkohol. Sind die eingeleiteten Gase trocken, so erfolgt die Reaction sehr energisch unter Bildung weisser Nebel.

Bequemer ist die Methode, Einleiten von schwefliger Säure in stark abgekühlte concentirte Ammoniakflüssigkeit. Vernachlässigt man das Abkühlen, so erwärmt sich die Flüssigkeit durch energische Absorption bis zu einer Temperatur, die dem Siedepunkt des Wassers nahe kommt; es wurden 95°—98° beobachtet, es entsteht dann das dem pyroschwefligsauren Kali entsprechende Ammoniumsalz.

Durch Abkühlen der Ammoniakflüssigkeit wurde die Schwierigkeit der Darstellung überwunden; unter der Glocke fielen innerhalb 24 Stunden ziemlich grosse, wasserhelle, prismatische Krystalle aus, die sich Monate lang in mit Korkstopfen verschlossenen Gläsern hell erhielten, während das Natronsalz schon nach wenigen Stunden oder Tagen sich trübte.

Muspratt erhielt sie im hohen Grade zerfliesslich, zur Analyse ungeeignet.

Fällt man mit Alkohol aus verdünnter Lösung des schwefligsauren Ammoniums, so erhält man wiederum das neutrale Salz, während **Muspratt** ein solches von der Zusammensetzung $2(NH_3)_2SO_3 + 2NH_3 + H_2O$ beschreibt.

Die Salze des schwefligsauren Ammons sind zur Genüge bekannt, sodass eine Beschreibung derselben hier unterbleibt. Es sollen in Folgendem einige Analysen der auf verschiedenen Wegen dargestellten Salze angeführt werden zum Beweise, dass stets dasselbe neutrale Salz erhalten wird. Das Trocknen geschah nur zwischen Fliesspapier.

Es wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

a_1 und a_2) aus Einleiten von SO_2 in conc. abgekühlte Ammoniakflüssigkeit, Stehen über Vitriolöl,

b) aus Einleiten von SO_2 in verdünnte, abgekühlte Ammoniakflüssigkeit, Stehen über Vitriolöl,

c_1 und c_2) aus Einleiten von Ammoniakgas und schwefliger Säure in Alkohol (c_1) und Aether (c_2) als griesförmiges Pulver,

d) durch Ausfällen mit Alkohol aus verdünnter Lösung.

Das Ammoniak wurde als Ammoniumplatinchlorid gefällt. Die Bestimmung der schwefligen Säure ist wie früher befolgt. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Es gaben:

a_1)	0,8041	Grm.	angewendete Substanz	1,1646	Grm.	Pt
	0,4827	„	„ „	0,8510	„	$BaSO_4$
a_2)	0,4232	„	„ „	0,6166	„	Pt
b)	0,4523	„	„ „	0,6537	„	Pt
	0,6283	„	„ „	1,0906	„	$BaSO_4$
c_1)	0,6465	„	„ „	0,9353	„	Pt
	0,6757	„	„ „	1,1761	„	$BaSO_4$
c_2)	0,7323	„	„ „	1,0547	„	Pt
	0,4523	„	„ „	0,7891	„	$BaSO_4$
d)	0,6437	„	„ „	0,9283	„	Pt
	0,4386	„	„ „	0,7644	„	$BaSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:		Gefunden:				
		a_1	a_2	b	c_1	c_2	d
$(NH_4)_2O$	38,81	38,74 %	38,49	38,64	38,71	38,48	38,69 %
SO_2	47,76	47,89 „	47,59	47,68	47,21	47,92	47,87 „
H_2O	13,43	13,37 „	13,92	13,68	14,08	13,60	13,44 „
$(NH_4)_2SO_3 + H_2O$		100,00 „	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 „

Daraus ergiebt sich die Formel $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$.

Ueber die sauren Salze existiren keine verschiedenen Angaben; ihre Darstellung ist der der Natron- und Kalisalze analog. Eine Beschreibung derselben wird hier unterlassen.

Schwefligsaures Thallium.

Das Thallium zeigt in seinen Oxydulverbindungen viel Aehnlichkeit mit den Alkalien, besonders mit dem Kalium, und deshalb soll sein bis jetzt noch unbekanntes Sulfit an dieser Stelle beschrieben werden.

Leitet man das Gas der schwefligen Säure in eine Thalliumoxydullösung ohne abzukühlen, so bildet sich nach kurzer Zeit eine Trübung der Lösung, die aber bald wieder verschwindet. Die grauweiss gefärbte schwachsaure Flüssigkeit setzt unter der Glocke, über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbad verdunstet, grauweisse Schüppchen eines Sulfites ab. Dieses ist ohne Geschmack, oxydirt sich langsam, löst sich wenig in kalter, dagegen viel in heisser wässriger schwefliger Säure. Letztere löst metallisches Thallium sehr langsam zu Thalliumsulfit.

Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein Salz in feinen glänzenden Blättchen; sie sind luftbeständig und erweisen sich als das neutrale Salz. In dieser Eigenschaft gleicht das Thallium dem Lithium, von dem ein saures Sulfit in gleicher Weise nicht gefunden werden konnte.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Sulfit in das beständige Sulfat übergeführt, einmal als Jodür bestimmt. Die schweflige Säure wurde durch eine Schmelze mit 3 Thln. Na_2CO_3 + 1 Thle. KNO_3 zu Schwefelsäure oxydirt und wie bekannt bestimmt.

Es wurde analysirt:

a_1 und a_2) das aus schwach saurer Lösung auf dem Wasserbad ausgefällte, zwischen Papier getrocknete Salz,

b) das über Schwefelsäure ausgefällte und getrocknete Salz,

c_1 und c_2) das aus stark saurer Lösung durch Alkohol gefüllte Salz.

a_1)	0,1614	Grm.	Substanz	gaben	0,1640	Grm. Tl_2SO_4
	0,1282	„	„	„	0,1444	„ $BaSO_4$
a_2)	0,3100	„	„	„	0,3140	„ Tl_2SO_4
b)	0,2080	„	„	„	0,2792	„ TlJ
	0,2543	„	„	„	0,1228	„ $BaSO_4$
c_1)	0,0532	„	„	„	0,0543	„ Tl_2SO_4
	0,0676	„	„	„	0,0348	„ $BaSO_4$
c_2)	0,0929	„	„	„	0,0948	„ Tl_2SO_4

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:				
		a_1	a_2	b	c_1	c_2
Tl_2O	86,88 %	86,69	85,21	85,97	86,65	85,85 %
SO_2	13,12 „	13,99	—	13,27	13,93	—
Tl_2SO_3	100,00 %	99,68	—	99,24	100,58	—

Die Formel des Salzes ist: Tl_2SO_3.

Salze der Erdalkalien.

Von den Salzen der Erdalkalien ist das in der Technik zur Herstellung der Cellulose so vielfach verwendete Calciumsalz das wichtigste. In folgenden Untersuchungen wurde hauptsächlich bezweckt, die Frage, ob es ein saures Sulfit des Calciums giebt, zu beantworten.

Leitet man schweflige Säure über Aetzkalk, so erfolgt erst bei 400° eine Absorption, indem ein basisches Sulfit von der Formel $Ca_5S_5O_{16} = 6CaO + 5SO_2$[1]) entsteht. Bei 500° wird noch mehr schweflige Säure aufgenommen, das Produkt zerfällt aber in Sulfat und Schwefelmetall. Ein neutrales Salz entsteht erst dann, wenn man schweflige Säure über Aetzkalk leitet, der wenigstens 1 Mol. freies Wasser besitzt.

Wird in Wasser suspendirtes kohlensaures Calcium mit Schwefligsäuregas behandelt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so bildet sich ein feiner, körniger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist und die Zusammensetzung $CaSO_3 + 2H_2O$ besitzt. Beim Erhitzen bis 80° entlässt das Salz dreiviertel seines Wassergehaltes, bei 100° alles Wasser,

[1]) F. Schott, Dingl. pol. Journ. 202, 52

über 450° zerfällt es in ein Gemisch von CaS und $CaSO_4$, das nach Förster[1]) phosphorescirt. Das Salz löst sich sehr leicht in wässriger schwefliger Säure; aus der stark sauren Lösung krystallisirt es beim längeren Stehen unter der Glocke über Vitriolöl, in concentrirter Lösung ziemlich bald, in sehr feinen, glänzenden, luftbeständigen Nadeln. Diese wurden analysirt a) zwischen Fliesspapier getrocknet, b) über Schwefelsäure, c) auf dem Wasserbade, d) im Trockenschrank bei 100° getrocknet, e) Analyse des durch Alkohol aus stark saurer Lösung gefällten Salzes.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst mit oxalsaurem Ammon gefällt, die Basis als Oxyd bestimmt; der Gehalt an schwefliger Säure wurde aus dem beim Glühen beständigen Sulfat berechnet, die Differenz ergiebt das Wasser.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

a)	0,5070	Grm.	Substanz	ergaben	0,1816	Grm. CaO
	0,4772	„	„	„	0,4149	„ $CaSO_4$
b)	1,1006	„	„	„	0,3970	„ CaO
	0,8763	„	„	„	0,7601	„ $CaSO_4$
c_1)	0,4740	„	„	„	0,2041	„ CaO
	0,3294	„	„	„	0,3466	„ $CaSO_4$
c_2)	0,5733	„	„	„	0,2505	„ CaO
	0,6219	„	„	„	0,6578	„ $CaSO_4$
c_3)	0,5674	„	„	„	0,2486	„ CaO
d_1)	0,3292	„	„	„	0,1583	„ CaO
	0,2878	„	„	„	0,2690	„ $CaSO_4$
d_2)	0,2981	„	„	„	0,1393	„ CaO
e_1)	1,3266	„	„	„	0,4744	„ $CaSO_4$
	0,7652	„	„	„	0,6689	„ $CaSO_4$
e_2)	1,4380	„	„	„	0,5148	„ CaO

Aus diesen gefundenen Zahlen berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	e_1	e_2
CaO	35,89	35,82	35,89	35,76	35,80 %
SO_2	41,08	40,92	41,14	40,83	(40,83) „
$2H_2O$	23,03	23,26	22,97	23,41	23,37 „
$CaSO_3+2H_2O$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 %

[1]) Pogg. Ann. 133, 239.

	Berechnet:	Gefunden:		
		c_1	c_2	c_3
$2CaO$	43,41%	43,06	43,70	43,81%
$2SO_2$	49,61	49,52	49,78	—
H_2O	6,98	7,42	6,52	—
$2CaSO_4+H_2O$	100,00%	100,00	100,00	—

	Berechnet:	Gefunden:	
		d_1	d_2
CaO	46,66 %	46,56	46,72 %
SO_4	53,34 „	53,23	(53,23) „
$CaSO_3$	100,00 %	99,79 %	99,95 %

Aus obigen Analysen ergiebt sich, dass das aus saurer Lösung durch Krystallisation oder durch Alkohol gefällte Salz das neutrale mit 2 Mol. H_2O ist, und dass dieses beim Trocknen bei 80° dreiviertel, bei 100° alles Krystallwasser verliert. Das von Rammelsberg durch Verdunsten aus saurer Lösung erhaltene Salz $2CaSO_3 + H_2O$ entspricht dem auf dem Wasserbade getrockneten (c). Ein saures Sulfit existirt in festem Zustande nicht. Ob es in Lösung vorkommt, lässt sich nicht nachweisen. Wässrige schweflige Säure ist für alle in Wasser unlöslichen Sulfite ein Lösungsmittel. In welcher Weise das in wässriger schwefliger Säure gelöste $CaSO_3$ bei der Reinigung der Holzfaser wirkt, ist noch unaufgeklärt, wahrscheinlich tritt nur das $CaSO_3$ in Action, während die überschüssige schweflige Säure als Lösungsmittel des ersteren dient.

Das Baryum- und das Strontiumsalz sind analog dem des Calciums in seinen Eigenschaften und Wirkungen. Aus den Chloridlösungen fällt schwefligsaures Alkali das Sulfit in fein körniger Masse. Baryum- und Strontiumsulfit lösen sich reichlich in wässriger schwefliger Säure; aus dieser Lösung krystallisirt das Baryumsalz in sechsseitigen Prismen, das Strontiumsulfit in krystallinischen Körnern, beide als neutrale Salze ohne Krystallwasser.

Nach Birnbaum und Wittich[1]) absorbirt Baryt SO_2 bei 200° langsam, schneller bei 230°, Strontian bei 230° langsam, bei 290° schneller; es entstehen die neutralen Salze die bei Rothgluth zerfallen nach der Formel.

[1]) Wittich, Inaugural-Dissert. Freiburg 1880, S. 27.

$$4\,BaSO_3 = 3\,BaSO_4 + BaS$$
$$4\,SrSO_3 = 3\,SrSO_4 + SrS.$$

Nach Förster phosphorescirt dies Gemisch, besonders das des Strontiums gelb bis gelbgrün.

Es wurden die aus saurer Lösung durch Krystallisation erhaltenen Salze analysirt; Baryt und Strontian aus dem Sulfat berechnet.

1. 0,6782 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,7221 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,7984 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,7869 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
BaO	70,04 %	70,43 %	69,98 %
SO_2	29,96 „	—	—
$BaSO_3$	100,00 %		

1. 0,8492 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,9264 Grm. $SrSO_4$.
2. 0,7886 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,8639 Grm. $SrSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
SrO	61,79 %	61,53 %	61,79 %
SO_2	38,21 „	—	—
$SrSO_3$	100,00 %		

Die gefundenen Procente entsprechen den Formeln $BaSO_3$ und $SrSO_3$; ein saures Salz existirt nicht.

Das Bleisalz.

Bezüglich seines Sulfits hat das Blei viel Aehnlichkeit mit den Erdalkalien und mit dem Thallium. Dasselbe entsteht, wenn man kohlensaures Blei in Wasser suspendirt und so lange schweflige Säure einleitet, bis alle Kohlensäure vertrieben ist, oder durch Fällen einer Bleisalzlösung mit schwefligsaurem Alkali. Das Salz ist körnig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in wässriger, schwefliger Säure. Es ist geschmacklos, löst sich in Säuren und zerfällt beim Erhitzen nach der Formel:

$$5\,PbSO_3 = SO_2 + 3\,PbSO_4 + PbS + PbO.$$

Ein saures Salz existirt nicht.

Bei der Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes wurde Blei als Sulfat, die schweflige Säure nach vorhergegangener Oxydation als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1.	1,2019	Grm. Substanz gaben	1,2686	Grm.	$PbSO_4$
	1,2569	„ „ „	1,0164	„	$BaSO_4$
2.	1,3773	„ „ „	1,4613	„	$PbSO_4$.

Daraus berechnet sich:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
PbO	77,70 %	77,68	78,27 %
SO_2	22,30 „	22,21	—
$PbSO_3$	100,00 %	99,89	—

Aus den gefundenen Procenten berechnet sich die Formel: $PbSO_3$.

Sulfite der Magnesiumgruppe.

Magnesium, Zink und Kadmium bilden nur neutrale Salze, die sich in wässriger schwefliger Säure lösen; aus diesen Lösungen krystallisiren die neutralen Salze, wie auch solche nur durch Alkohol gefällt werden.

Das Magnesiumsalz erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem kohlensaure Magnesia oder Magnesiumoxyd vertheilt ist. Die Lösung, auf dem Wasserbade oder unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet, giebt dasselbe Salz in wasserhellen, durchsichtigen Krystallen, die sich an der Luft oxydiren, in etwa 25 Theilen Wasser sich lösen. Beim Erhitzen geben sie ihr Wasser ab und zerfallen, allmählich als braune, gelbe, zuletzt weisse Masse zusammensinternd, die $MgSO_4$ enthält.

Muspratt liess das Salz a) aus saurer Lösung über Schwefelsäure verdunsten und trocknete zwischen Fliesspapier; Rammelsberg erhielt es b) durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen über Schwefelsäure. Es wurden nach beiden Methoden Salze dargestellt, die alle dieselbe Formel des Rammelsberg'schen Salzes ergaben: $MgSO_3 + 6H_2O$.

Zur Bestimmung der Magnesia wurde das Sulfit in das

beständige Sulfat übergeführt, die schweflige Säure mit Chlor oxydirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

a_1)	1,6929	Grm.	Substanz	ergaben	0,9556	Grm. $MgSO_4$
	1,3825	„	„	„	1,5098	„ $BaSO_4$
a_2)	2,0646	„	„	„	1,1662	„ $MgSO_4$
b_1)	1,3016	„	„	„	0,7342	„ $MgSO_4$
	1,3591	„	„	„	1,4843	„ $BaSO_4$
b_2)	1,2605	„	„	„	0,7121	„ $MgSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a_1	a_2	b_1	b_2
MgO	18,87	18,81	18,88	18,80	18,83 %
SO_3	30,19	30,02	—	30,04	—
$6H_2O$	50,94	51,17	—	51,16	—
$MgSO_3+6H_2O$	100,00	100,00	—	100,00	—

Die aus den gefundenen Procenten berechnete Formel $MgSO_3 + 6H_2O$ bestätigt die Angaben von **Rammelsberg**. Ein Salz mit weniger Krystallwasser könnte nur durch Krystallisation bei höherer Temperatur sich bilden. Ein Versuch bestätigte die Voraussetzung. Kocht man die Lösung des schwefligsauren Magnesiumsalzes oder setzt sie in einem Kölbchen in ein auf 150° erwärmtes Oelbald zum raschen Verdunsten, so erhält man eine krystallinische, zusammengebackene Masse eines wasserärmeren Salzes von denselben Eigenschaften des oben beschriebenen.

Die Analyse ergab:

1.	1,1542	Grm.	Substanz	ergaben	0,0729	Grm. $MgSO_4$
	1,1471	„	„	„	1,6809	„ $BaSO_4$
2.	1,1493	„	„	„	0,8704	„ $MgSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
MgO	25,31 %	25,21	25,24 %
SO_3	40,50 „	40,25	—
$3H_2O$	34,19 „	34,54	—
$MgSO_3+3H_2O$	100,00 %	100,00	—

Die hieraus berechnete Formel $MgSO_3 + 3H_2O$ entspricht dem von **Muspratt** beschriebenen Salze. Es konnte

jedoch nur durch Krystallisation erwärmter Lösungen erhalten werden. Ein Salz mit 4 Mol. Wasser, wie es Fourcroy und Vauquelin beschreiben, konnte nicht gewonnen werden.

Das Zinksalz.

Lässt man schweflige Säure auf in Wasser vertheiltes Zinkoxyd längere Zeit einwirken, so löst sich dieses. Auf dem Wasserbade oder über concentrirter Schwefelsäure erhält man das Zinksulfit in prismatischen Krystallen. Aus saurer Lösung fällen Alkohol und Aether dasselbe neutrale Salz nadelförmig. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und Wasser ab, das Glühprodukt enthält Zinkoxyd und Sulfat.

Muspratt analysirte das zwischen Papier, Rammelsberg das über Schwefelsäure getrocknete Salz. Dasselbe Verfahren wurde in den folgenden Analysen beibehalten. Die Basis wurde aus dem durch kohlensaures Kali gefällten Carbonat als Zinkoxyd bestimmt, die schweflige Säure wie vorher oxydirt und durch Chlorbarium gefällt.

Es werden hier von mehreren ausgeführten Analysen nur einige angegeben. Von dem zwischen Papier getrockneten Salz ergaben die Analysen folgende Resultate:

a_1) { 0,5137 Grm. Substanz gaben 0,2202 Grm. ZnO
0,6725 „ „ „ 0,8231 „ $BaSO_4$

a_2) 1,1563 „ „ „ 6,4955 „ ZnO

von dem über Schwefelsäure getrockneten Salz:

b) { 1,4321 Grm. Substanz gaben 0,3298 Grm. ZnO
0,6384 „ „ „ 0,7825 „ $BaSO_4$

Es berechnen sich aus den gefundenen Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:		
		a_1	a_2	b
$2ZnO$	42,63	42,88	42,85	43,42 %
$2SO_2$	33,69	33,62	—	33,67 „
$5H_2O$	23,68	23,50	—	22,91 „
$2ZnSO_3+5H_2O$	100,00	100,00	—	100,00 %

Aus den gefundenen Procenten berechnet sich die Formel $2ZnSO_3 + 5H_2O$, die mit der von Rammelsberg

gegebenen zusammenfällt; ein Salz von der Formel $ZnSO_3 + 2H_2O$ konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich war das von Muspratt verwendete Material nicht ganz rein, oder es lässt sich die Differenz durch Verlust an Wasser deuten.

Längere Zeit zwischen Papier gepresstes Material ergab bei weiteren angestellten Analysen 48,34 % steigend bis 50,22 % ZnO, das einem Salze $ZnSO_3 + 1H_2O$ (49,70 %) ungefähr entspräche, während das über Schwefelsäure getrocknete Salz von constanter Zusammensetzung blieb.

Auch das mit Alkohol aus saurer Lösung gefällte Salz hat dieselbe Zusammensetzung $2ZnSO_3 + 5H_2O$.

Das Cadmiumsalz.

Durch Behandlung des Kadmiumcarbonats mit wässriger schwefliger Säure und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man in undeutlichen Krystallen das wasserfreie Cadmiumsulfit, dessen Eigenschaften von Rammelsberg beschrieben wurden. Beim Fällen eines sauren Sulfits aus stark saurer Lösung mit absol. Alkohol wurden feine, silberglänzende Kryställchen eines gewässerten neutralen Salzes erhalten. Muspratt beschrieb dasselbe.

Es wurden beide Salze, a) das Rammelsberg'sche, b) das Muspratt'sche analysirt, die Basis als beständiges Sulfat, die schweflige Säure mit Brom oxydirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

a_1)	0,7009	Grm.	Substanz	ergaben	0,7528	Grm. $CdSO_4$
	0,7564	„	„	„	0,9137	„ $BaSO_4$
a_2)	1,5647	„	„	„	1,6941	„ $CdSO_4$

Daraus berechnen sich:

	Berechnet:	Gefunden:	
		a_1	a_2
CdO	66,67 %	66,61 %	66,62 %
SO_2	33,33 „	33,18 „	—
$CdSO_3$	100,00 %	99,79 %	—

Formel $CdSO_3$.

b_1) { 0,7829 Grm. Substanz gaben 0,7122 Grm. $CdSO_4$
0,4927 „ „ „ 0,5040 „ $BaSO_4$

b_2) 0,9268 „ „ „ 0,8447 „ $CdSO_4$.

Daraus berechnen sich:

	Berechnet:	Gefunden:	
		b_1	b_2
CdO	56,14	56,02 %	56,09 %
SO_3	28,07	28,06 „	—
$2H_2O$	15,79	15,92 „	—
$CdSO_3+2H_2O$	100,00	100,00 %	—

entsprechend der Formel $CdSO_3 + 2H_2O$. Die Angaben von Muspratt[1]) und Rammelsberg sind beide richtig.

Ein saures Salz existirt nicht.

Schwefligsaure Thonerde.

Die Ansicht Berthier's, dass aus einer Lösung des Thonerdehydrats in wässriger schwefliger Säure die Thonerde als Hydrat wieder niederfalle, wurde zuerst von Gouginsberg[2]) widerlegt. Muspratt unterwarf dasselbe Material weiterer Analysen und bestätigte die Existenz eines basischen Thonerdesulfits.

Behandelt man frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd in Wasser suspendirt mit schwefliger Säure, so erhält man eine mattgrau gefärbte Lösung; diese, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt ein graues, feinkörniges Pulver, das sich in kalter wässriger schwefliger Säure löst, beim Erhitzen schweflige Säure abgiebt und in Thonerde übergeht.

Das mit Alkohol und Aether gewaschene, getrocknete Pulver wurde analysirt.

1. 0,6448 Grm. Substanz hinterliessen nach längerem Glühen 0,2753 Grm. Al_2O_3.

0,4749 Grm. Substanz hinterliessen 0,2031 Grm. Al_2O_3.

2. 0,2384 Grm., mit Brom oxydirt und mit $BaCl_2$ gefällt, ergaben 0,2389 Grm. $BaSO_4$.

Es berechnen sich aus den gefundenen Zahlen:

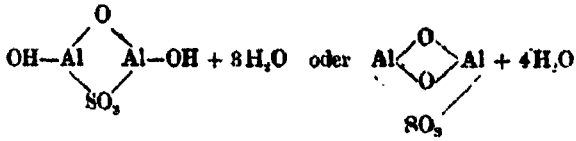
---

[1]) Pogg. Ann. 64, 242.

[2]) Ann. Chem. 45, 132.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Al_2O_3	43,09 %	42,71	42,76 %
SO_2	26,77 „	27,52	—
$4H_2O$	30,14 „	29,77	—
	100,00 %	100,00	—

Die Zusammensetzung des Salzes: $Al_2O_3SO_2 + 4H_2O$ bestätigt die Angaben Gouginsberg's. Wahrscheinlich ist ein Theil des Krystallisationswassers Constitutionswasser; folgende Formeln entsprechen beiden Ansichten.



Es existirt nur ein basisches Salz.

Salze des Urans.

Es existiren zwei Sulfite des Urans, die in ihrer Constitution bekannten Sulfaten entsprechen, so ein Uranosulfit $Ur(OH)_2SO_3 + H_2O$ analog $Ur(OH)_2SO_4 + H_2O$ und ein Uranylsulfit $UrO_2SO_3 + aq.$ analog $UrO_2SO_4 + aq$.

Versetzt man nach Rammelsberg eine Auflösung von Uranchlorür mit dem Sulfit eines Alkalis, so entfärbt sich die Flüssigkeit, es fällt ein graugrünes Salz; dieses abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, erwies sich als ein basisches Salz. Die abfiltrirte Lösung enthält noch etwas Salz, das man durch Eindampfen erhalten kann. In Wasser ist das Uransulfit unlöslich, dagegen in wässriger schwefliger Säure leicht löslich. Beim Erhitzen unter Luftabschluss geht es in das Oxydul, bei Luftzutritt in das Oxyduloxyd über.

Zur Analyse wurde ein Theil des Salzes bei Luftzutritt geglüht und die Base in der Form des Oxyduloxyds Ur_3O_8 bestimmt. Die schweflige Säure wurde, durch eine Schmelze mit Soda und Salpeter oxydirt, als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1. 0,5821 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,4415 Grm. Ur_3O_8
2. 0,7823 „ „ „ „ „ 0,5923 „ Ur_3O_8
   0,6784 „ „ „ „ „ 0,4221 „ $BaSO_4$

Es berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
UrO_2	73,11 %	72,98 %	72,85 %
SO_3	17,20 „	17,09 „	—
$2H_2O$	9,69 „	9,93 „	—
	100,00 %	100,00 %	—

Die gefundenen Procente entsprechen der Formel $UrO_2SO_2+2H_2O$, die nach Rammelsberg $Ur(OH)_2SO_3+H_2O$ zu schreiben ist.

Das Uranylsalz entsteht, wenn man Uranacetat mit wässriger schwefliger Säure übergiesst und dies einige Zeit stehen lässt. Das gelbe Pulver filtrirt man ab, wäscht es mit Alkohol und trocknet es noch über Vitriolöl. Das citronengelbe Salz ist nur in wässriger und alkoholischer schwefliger Säure löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beständig, bei schwachem Erhitzen unter Luftabschluss geht es in UrO_3 über, bei heftigem Glühen über dem Gebläse in Ur_3O_8.

Aus der Lösung des Uranylsalzes fällen schwefligsaure Alkalien schwefligsaures Uranyl in gelben Flocken.

Die Analyse erfolgte wie beim Uranosulfit beschrieben.

1. 0,4034 Grm. Subst. gaben nach dem Glühen 0,2697 Grm. Ur_3O_8
   0,6183 „ „ „ „ „ „ 0,3367 „ $BaSO_4$
2. 0,3071 „ „ „ „ „ „ 0,2050 „ Ur_3O_8
3. 0,2484 „ „ „ „ „ „ 0,2002 „ Ur_3O_8
   0,6172 „ „ „ „ „ „ 0,3356 „ $BaSO_4$

Es berechneten sich daraus folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.	3.
UrO_3	67,92	68,12	68,03	68,24 %
SO_3	15,09	14,96	—	15,01 „
$4H_2O$	16,99	16,92	—	16,75 „
	100,00	100,00	—	100,00 %

Das neutrale Uranylsalz hat die Zusammensetzung $UrO_2SO_3+4H_2O$, das Atomgewicht des Urans mit 240 an-

genommen. Die Formel für das von Muspratt beschriebene Salz[1]) $Ur_2O_3SO_2 + 3H_2O$ ist ungenau; die Basis UrO_3 mit 71,72 % ist zu hoch gefunden, während SO_2 mit 14,70 % annähernd richtig bestimmt ist.

Ein saures Salz des Urans existirt nicht.

Das Wismuthsalz.

Aus der Gruppe Arsen, Antimon und Wismuth ist nur das Wismuthoxyd als Anhydrid des Trihydroxyds $Bi(OH)_3$ noch Basis genug, um mit der schwefligen Säure ein Salz zu bilden; alle Versuche, ein Sulfit des Antimonoxyds zu erhalten, scheiterten. Muspratt erwähnt in seiner Abhandlung ein Sulfit des Wismuthoxyds, ohne es näher zu untersuchen.

Lässt man Wismuthoxyd längere Zeit in concentrirter wässriger schwefliger Säure stehen, so wirkt diese auf ersteres ein, es bildet sich ein basisches Salz. Man filtrire ab, wasche das Salz mit Alkohol und Aether, trockne es über Vitriolöl. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich, in wässriger schwefliger Säure löst es sich wenig, beim Verdunsten lässt diese Lösung das basische Salz als grauweisse, stark hygroskopische Masse von unangenehmem Geschmack ausfallen. Das trockne Salz ist luftbeständig, giebt beim Erhitzen schweflige Säure ab und verliert über dem Gebläse den Rest von Schwefelsäure, geht in das reine Oxyd über.

Zur Analyse wurde ein Theil bei Luftzutritt längere Zeit geglüht, ein Theil durch eine Schmelze mit Cyankalium zu Metall reducirt. Zur Bestimmung der Säure wurde eine Schmelze mit Soda und Salpeter gemacht, diese mit Salzsäure ausgelaugt, und aus saurer Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

1.	1,2518	Grm.	Substanz	ergaben	0,9549	Grm. Bi_2O_3
	0,6931	„	„	„	0,4037	„ $BaSO_4$
2.	0,4075	„	„	„	0,3106	„ Bi_2O_3
3.	0,7180	„	„	„	0,487	„ Bi
	0,4701	„	„	„	0,2728	„ $BaSO_4$.

[1]) Atomgewicht Ur = 120.

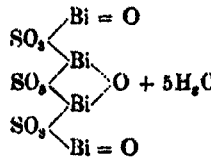
Es berechneten sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2Bi_2O_3$	76,69	76,28	76,20	76,19 %
$3SO_2$	15,88	16,01	—	15,94 „
$5H_2O$	7,43	7,71	—	7,87 „
$2Bi_2O_3 . 3SO_2 + 5H_2O$	100,00	100,00	—	100,00 %

Aus diesen Werthen berechnet sich das Verhältniss:

$$Bi_2O_3 : SO_2 : H_2O = 2 : 3 : 5.$$

Auf 2 At. Basis kommen 3 At. Säureanhydrid. Die Constitution des basischen Salzes kann vielleicht durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht werden:



Salze der Eisengruppe.

Von den Salzen der Gruppe „Eisen" ist bekannt ein Chromoxyd-, ein Manganoxydul-, ein Nickeloxydul- und zwei Kobaltoxydulsulfitsalze.

Das basissche Chromoxydsalz ist durch Danson[1]) zuerst analysirt worden.

Gut ausgewaschenes Chromoxydhydrat löst sich reichlich in wässriger schwefliger Säure. Versetzt man die grün gefärbte Lösung mit Alkohol oder erwärmt sie vorsichtig, so setzt sich ein weisslichgrünes Pulver nieder; dieses hat einen unangenehmen Schwefelgeschmack, enthält schweflige Säure, die es beim Erhitzen entlässt. Beim Kochen der Lösung entweicht alle schweflige Säure, es fällt Chromoxydhydrat.

Zur Analyse wurde ein Theil des Salzes längere Zeit im Tiegel geglüht und so in Cr_2O_3 übergeführt. Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah wie früher.

[1]) Chem. Soc. 2, 205.

1.	1,4539	Grm.	Substanz	gaben	0,5522	Grm. Cr_2O_3
	0,5683	„	„	„	0,5025	„ $BaSO_4$
2.	1,2232	„	„	„	0,4701	„ Cr_2O_3
	0,5982	„	„	„	0,5294	„ $BaSO_4$
3.	1,1762	„	„	„	0,4527	„ Cr_2O_3.

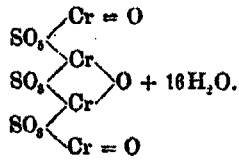
Es berechnen sich daraus folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2Cr_2O_3$	38,76	37,98 %	38,43	38.49
$3SO_2$	24,48	24,28 „	24,31	—
$16H_2O$	36,76	37,74 „	37,26	—
$NiSO_3+6H_2O$	100,00	100,00 %	100,00	—

Das Atomverhältniss der Bestandtheile ist:

$$Cr_2O_3 : SO_2 : H_2O = 2 : 3 : 16.$$

Die Constitution des Salzes kann wohl durch folgende Formel veranschaulicht werden:



Das Verhältniss der Basis zur Säure ist wie bei dem basischen Wismuthsalz 2 : 3.

Das Mangansalz.

Muspratt sowie Rammelsberg beschrieben ein schwefligsaures Manganoxydulsalz. Ersterer erhielt dasselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem Mangancarbonat suspendirt war; die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und in verkorkten Flaschen aufbewahrt. Nach einiger Zeit bedeckte den Boden ein röthlichweisses, körniges Pulver, das SO_2 aber keine H_2SO_4 enthielt. Rammelsberg erhielt dasselbe Salz durch Umsetzung des Manganacetats mit schwefligsaurem Alkali.

Die Eigenschaften des Salzes sind hinlänglich bekannt. Es muss noch erwähnt werden, dass aus saurer Lösung durch Verdunsten oder Ausfällen mit Alkohol dasselbe röthlich-

weisse Pulver des neutralen Salzes ausfällt; ein saures existirt nicht.

Zur Analyse wurde ein Theil mit Salzsäure versetzt und mit Soda ausgefällt, die Basis aus Mn_3O_4 berechnet.

Analyse des nach Rammelsberg über Vitriolöl getrockneten Salzes:

a) 1,1866 Grm. Substanz gaben 0,4746 Grm. Mn_3O_4
b) 1,5156 „ „ „ 0,6427 „ Mn_3O_4
c) 1,5005 „ „ „ 0,6329 „ Mn_3O_4
d) 1,4287 „ „ „ 1,8460 „ $BaSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2MnO$	39,44	39,18	39,44	39,22
$2SO_2$	35,47	35,50	—	—
$5H_2O$	25,09	25,32	—	—
$2MnSO_3+5H_2O$	100,00	100,00	—	—

Analysen des nach Muspratt zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

a) 1,0632 Grm. Substanz gaben 0,4475 Grm. Mn_3O_4
   1,4312 „ „ „ 1,8454 „ $BaSO_4$
b) 1,091 „ „ „ 0,4669 „ Mn_3O_4.

Es berechnen sich daraus:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	John	Muspratt
$2MnO$	39,44	39,10	39,71	40,20	42,08 %
$2SO_2$	35,47	35,52	—	59,80	36,30 „
$5H_2O$	25,09	25,38	—		21,77 „
$2MnSO_3+5H_2O$	100,00	100,00	—	—	100,00 %

Aus den gefundenen Procenten aller Analysen ergiebt sich die Zusammensetzung des Manganoxydulsulfits als:

$$2MnSO_3 + 5H_2O \text{ analog } 2ZnSO_3 + 5H_2O.$$

Die Resultate obiger Analysen correspondiren mit denen Rammelsberg's und sind ziemlich dieselben wie die von Dr. John gegebenen. Muspratt bestimmte den Wassergehalt des Salzes durch Glühen mit chromsaurem Blei; es ist leicht

möglich, dass bei der einmaligen Analyse ein Fehler vorgekommen ist; die Procente der schwefligen Säure sind weniger ungenau; für die von Muspratt gegebene Formel, $MnSO_3 + 2H_2O$, berechnete sich ja SO_2 zu 37,49 %, während nur 36,30 % gefunden wurden.

Nach obigen Analysen ist es sicher anzunehmen, dass nur ein Salz existirt von der Formel $2MnSO_3 + 5H_2O$.

Das Nickelsalz.

Wenn man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Nickeloxydulhydrat in Wasser vertheilt und mit schwefliger Säure behandelt, so erhält man bei genügendem Wasser eine vollständige grüne Lösung. Diese wurde über Schwefelsäure, auf dem Wasserbade und auf dem Oelbade bei 150° verdunstet; in allen Fällen wurde ein apfelgrünes, körniges Pulver mit übereinstimmenden Eigenschaften erhalten. Bei der Analyse zeigte es sich, dass das auf dem Oelbade durch rasches Verdunsten erhaltene Salz wasserärmer ist, als das bei gewöhnlicher Temperatur und auf dem Wasserbade auskrystallisirte. Beim Erhitzen giebt das Salz zuerst Wasser ab, dann schweflige Säure, wird dunkler gefärbt und hinterlässt einen Rückstand, der ungefähr 48 % des Salzes beträgt. Es enthält nicht nur Nickeloxyd, wie Muspratt mittheilte, sondern ausser diesem noch Schwefelmetall und Sulfat.

Zur Analyse wurde das schwefligsaure Nickel in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt, die Basis als Oxydul bestimmt.

a) Analyse des auf dem Wasserbade,
b) Analyse des über Schwefelsäure,
c) Analyse des auf dem Oelbade auskrystallisirten Salzes.

a)	0,6681	Grm.	Substanz	gaben	0,2031	Grm. NiO
	1,1865	„	„	„	1,1179	„ $BaSO_4$
b)	0,6519	„	„	„	0,1984	„ NiO
c)	0,9172	„	„	„	0,3361	„ NiO
	0,8321	„	„	„	0,9170	„ $BaSO_4$.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Soll:	Gefunden: a	b		Soll:	Gefunden: c
NiO	30,36	30,39	30,43	NiO	35,55	35,49 %
SO_3	25,91	25,68	—	SO_3	30,33	30,27 „
$6H_2O$	43,73	43,73	—	$4H_2O$	34,12	34,24 „
$NiSO_3+6H_2O$	100,00	100,00			100,00	100,00 %

Formel für Salz a, b ist $NiSO_3 + 6H_2O$.
„ „ „ c ist $NiSO_3 + 4H_2O$.

Obige Analysen bestätigen die Existenz zweier neutraler Nickelsulfite, während Rammelsberg das wasserärmere nicht erhalten konnte.

Durch Fällen der stark sauren Lösung mit Alkohol entsteht ein voluminöser, apfelgrüner Niederschlag, der nach längerem Stehen kleine Kryställchen absetzt, die dem neutralen Salz mit 6 Mol. Wasser entsprechen. Ein saures Salz existirt nicht.

Das Kobaltsalz.

Vom Kobaltoxydul existiren zwei Salze mit verschiedenem Wassergehalt, ein *pfirsichblüthrothes* und ein braunrothes, ersteres ist das wasserärmere von Rammelsberg, das andere das von Muspratt beschriebene.

Zur Darstellung beider Salze suspendire man frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat in Wasser, leite schweflige Säure ein, bis sich alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst hat. Lässt man diese über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade verdunsten, so resultirt eine syrupdicke, schwarzbraune Flüssigkeit, aus der beim Erkalten oder längerem Stehen keine Krystalle anschiessen. Alkohol fällt aus diesem Syrup ein rothbraunes Salz, aus verdünnter Lösung als rothbraunen, flockigen Niederschlag; Muspratt hielt diesen für ein schwefligsaures Kobaltoxydul mit 1 At. Wasser; die Analyse ergab 5 At. Wasser. Ob dieses Salz mit dem von Muspratt beschriebenen und analysirten identisch ist, muss dahingestellt bleiben. In Muspratt's Abhandlung ist der Farbe des Salzes keine Erwähnung gethan.

Bringt man einen Theil der nicht eingedampften Flüssigkeit in einen Kolben, leitet ein indifferentes Gas, am besten Wasserstoff, ein, um den Wasserdampf zu verdrängen, so entwickelt sich beim Erhitzen schweflige Säure, und ein pfirsichblüthrothes Salz setzt sich in schönen, kleinen Kryställchen ab; dieses ist nur in wässriger, schwefliger Säure, wie das braunrothe, löslich und ist wasserärmer, als dieses.

Beim fortgesetzten Abdampfen scheidet sich nichts mehr ab. Lässt man die abfiltrirte Lösung erkalten und erhitzt dann wieder, so tritt von Neuem Ausfallen ein. Es entwickelt sich keine schweflige Säure mehr und den Boden bedeckt ein rosarothes, fein vertheiltes Pulver eines wahrscheinlich basischen Salzes. Schon auf dem Filter, auch im Vacuum, überzieht es sich mit einer fettglänzenden, dunkelrothbraunen Schicht; es oxydirt sich in ganz kurzer Zeit und ist zur Analyse untauglich. In wässriger schwefliger Säure löst es sich leicht; aus dieser Lösung scheidet Alkohol wieder das rothbraune, neutrale Salz aus.

Muspratt brachte die aufgekochte Lösung des schwefligsauren Salzes in Flaschen, die er verkorkt stehen liess; es schied sich nach längerem Stehen ein Salz in Körnern ab, die Farbe desselben ist nicht angegeben, wahrscheinlich war es das pfirsichblüthrothe Salz, obwohl die Analysen für das wasserreichere, das rothbraune sprechen.

Zur Analyse wurde ein Theil des betreffenden Salzes in verdünnter Schwefelsäure gelöst, im Platintiegel eingedampft und vorsichtig geglüht. Die schweflige Säure wurde wie sonst bestimmt, Wasser aus der Differenz berechnet.

Analyse des rothbraunen Salzes:

a) { 0,7335 Grm. Substanz gaben 0,4972 Grm. $CoSO_4$
   { 0,3277 „ „ „ 0,3290 „ $BaSO_4$

b) { 0,5747 „ „ „ 1,0483 „ $CoSO_4$
   { 0,9985 „ „ „ 0,9960 „ $BaSO_4$

Analyse des pfirsichblüthrothen Salzes:

a) { 0,7388 Grm. Substanz gaben 0,5865 Grm. $CoSO_4$
   { 1,5431 „ „ „ 0,6541 „ $BaSO_4$

b) 1,1417 „ „ „ 0,9157 „ $CoSO_4$

Diesen Zahlen entsprechen:

	für das rothbraune Salz		
	Soll:	Gefunden:	
		a	b
Co	32,71	32,21	32,29
SO_3	28,03	27,51	—
$5H_2O$	39,26	40,28	—
	100,00	100,00	—

Formel: $CoSO_3 + 5H_2O$.

	Für das pfirsichblüthrothe Salz		
	Soll:	Gefunden:	
		a	b
Co	38,86	38,41	38,31
SO_3	33,16	33,08	—
$3H_2O$	27,98	28,51	—
	100,00	100,00	—

Formel: $CoSO_3 + 3H_2O$.

Ein saures Salz des schwefligsauren Kobaltoxyduls existirt nicht.

Das Zinnsalz.

Berthier[1]) giebt an, dass schwefligsaures Ammonium aus Zinnchlorürlösung ein basisches Salz fällt, das in der Kälte theilweise, in der Wärme vollständig ausfällt und beim Kochen schweflige Säure abgiebt, bis es in reines Zinnoxydul übergeht.

Versetzt man eine Zinnchlorürlösung mit irgend einem Alkalisulfit, so färbt sich die Lösung sehr bald goldgelb, wird trüb und setzt goldfarbene Flocken von Zinnsulfid ab, diese Umsetzung erfolgt vielleicht im Sinne folgender Gleichung:

$$6SnCl_2 + 2SO_2 + 8HCl = 5SnCl_4 + SnS_2 + 4H_2O$$

oder $SnCl_2$ reducirt H_2SO_3 zu H_2S und dieses bewirkt die Fällung von Mussivgold.

Verfährt man umgekehrt, fügt zu einer Lösung von Alkalisulfit unzureichende Mengen von Zinnchlorür, so entsteht ein grauweisser Niederschlag eines basischen Sulfits;

[1]) Pogg. Ann. 7, 81.

bei einem Ueberschuss von Zinnchlorür löst sich der Niederschlag wieder, die Flüssigkeit riecht stark nach schwefliger Säure und setzt goldgelbes Zinnsulfid ab, dem vielleicht etwas Zinnoxyd beigemischt ist.

Es wurde nun frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Zinnoxydulhydrat mit schwefliger Säure behandelt; es setzte sich ein urangelbes Pulver (a) ab, das sich theilweise in wässriger schwefliger Säure löste. Diese saure Lösung lässt bei geringem Erwärmen ein noch basischeres grauweisses Pulver (b) ausfallen; beim Kochen der Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul ab.

Salz a) schmeckt unangenehm schweflig und verliert beim Stehen und Trocknen über Schwefelsäure einen Theil der Säure, bis es nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Es ist unbeständig, giebt bei geringem Erwärmen im Tiegel SO_2, bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure als weisse Nebel ab und geht über in reines Zinnsäureanhydrid.

Um die Constitution des basischen Salzes zu erkennen, wurden mehrere Analysen ausgeführt. Durch Oxydation des Salze wurde Zinnoxyd von der Schwefelsäure haltenden Lösung getrennt, diese angesäuert mit Chlorbaryum gefällt.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

a_1) Analyse des frischbereiteten, citronengelben, noch feuchten Salzes,

a_2) dasselbe als mattgelbes Salz, kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet,

a_3 und a_4) dasselbe.

a_5) dasselbe als blassgelbes Pulver, längere Zeit über Schwefelsäure gestanden,

b) das beim Erwärmen auf dem Wasserbade ausgefallene, über Schwefelsäure getrocknete, grauweisse Salz.

a_1) 1,0012 Grm. Substanz gaben 0,8775 Grm. SnO_2 u. 0,2436 Grm. $BaSO_4$.

a_3) 0,4852 Grm. Substanz gaben 0,3060 Grm. SnO_2 u. 0,1908 Grm. $BaSO_4$.

a_5) 0,5443 Grm. Substanz gaben 0,3426 Grm. SnO_2 u. 0,2214 Grm. $BaSO_4$.

a_1) 0,2822 Grm., *scharf geglüht*, gaben 0,1787 Grm. SnO_2.
a_2) 0,4228 Grm. Substanz gaben 0,1540 Grm. $BaSO_4$.
0,4687 „ „ „ 0,3519 „ SnO_2.
b) 0,4130 Grm. Substanz gaben 0,3390 Grm. SnO_2 u. 0,0860 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente: für a_1: 33,68 % SnO; 6,68 % SO_2; 59,64 % H_2O; daraus $SnO : SO_2 = 5 : 2$;

für die folgenden Zahlen:

	Soll:	Gefunden:		
		a_2	a_3	a_4
$5SnO$	57,75	56,19	56,29	56,22 %
$2SO_2$	11,05	10,80	11,17	—
$20H_2O$	31,20	33,01	32,54	—
	100,00	100,00	100,00	—

		a_5		b	
$8SnO$	68,71	67,74	$11SnO$	75,12	78,27 %
$2SO_2$	8,27	10,01	$2SO_2$	6,51	5,72 „
$20H_2O$	23,02	22,25	$20H_2O$	18,37	21,01 „
		100,00		100,00	100,00 %

Aus diesen Zahlen berechnen sich annähernd folgende Formeln:

für a_1 $5SnO, 2SO_2 + x\,aq.$
„ $a_2 a_3 a_4$ $5SnO, 2SO_2 + 20H_2O$
„ a_5 $8SnO, 2SO_2 + 20H_2O$
„ b $11SnO, 2SO_2 + 20H_2O.$

Diese Zahlen und Formeln sagen, dass ein fünffachbasisches Zinnsulfit existirt, welches aber sehr unbeständig ist und beim längeren Stehen und Aufkochen mehr und mehr Säure verliert, bis es in reines Zinnoxydul übergeht.

Doppelsalze der Alkalien.

Nach dem Verhalten der neutralen schwefligsauren Salze zu den Halogenverbindungen organischer Kohlenwasserstoffradicale (Strecker's Reaction) ist die Constitution der hypothetischen schwefligen Säure als die einer unsymmetrischen $H—SO_2—OH$ anzunehmen. Die schweflige Säure ist nicht wie die selenige Säure[1]) eine normale Dihydroxyl-

[1]) Michaelis u. Landmann, Ann. Chem. 241, 150.

säure $SO\langle^{OH}_{OH}$, in ihr ist der Schwefel sechswerthig, das Radical „Sulfuryl" direct mit H und einer OH-Gruppe verbunden. Nach dieser Auffassung können zwei isomere Doppelsalze existiren.

Es wurden nun Versuche angestellt, aus Lösungen der Doppelsalze der Alkalien, die durch Zufügen berechneter Mengen Carbonat zur Lösung des sauren Sulfits erhalten wurden, Krystalle auszuscheiden, doch konnte bis jetzt noch kein Resultat erzielt werden, da sich Krystalle nur bei anhaltender Winterkälte bilden. Im vergangenen Winter gelang es, wohl ausgebildete, helle, wasserreiche Krystalle der isomeren Doppelsalze darzustellen. Ich behalte mir die Veröffentlichung etwaiger Resultate in dieser Hinsicht vor.

Aus einer conc. Lösung der Doppelsalze fällt Alkohol, besser noch Aether, diese in glänzenden, feinen Kryställchen. Sie zeigen in der Löslichkeit keine Unterschiede, schmecken stark schweflig, verhalten sich beim Erwärmen und Glühen wie die neutralen Alkalisalze. Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

a) { 1,1640 Grm. Substanz ergaben 1,0322 Grm. $KNaSO_4$
   { 0,6510 „ „ „ 0,8537 „ $BaSO_4$

b) { 2,4197 „ „ „ 2,1439 „ $NaKSO_4$
   { 0,6727 „ „ „ 0,8797 „ $BaSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:	
NaKO / KNaO	43,82 %	43,74 %	43,78 %
SO_2	35,95 „	35,92 „	36,02 „
$2H_2O$	20,22 „	20,34 „	20,20 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

enstprechend den Formeln:

$NaSO_2OK + 2H_2O$, $KSO_2ONa + 2H_2O$.

Das Kalium-Lithiumsulfit.

Fügt man zu der sauren Lösung des schwefligsauren Lithiums eine berechnete Menge Kaliumcarbonat und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man

einen Syrup, der keine Krystalle ausscheidet. Lässt man die Lösung jedoch einige Zeit in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz stehen, so bilden sich glänzende, leicht lösliche Krystalle des Doppelsalzes, das über Schwefelsäure getrocknet seinen Glanz nicht verlor. Wesentliche Unterschiede von den neutralen Salzen zeigt es nicht. Zur Analyse wurde das Kalium als K_2PtCl_6 bestimmt und aus der gefundenen Menge Sulfat durch Subtraction der berechneten Menge K_2SO_4 der Lithiumgehalt festgestellt. Der Gehalt an schwefliger Säure wurde aus der gefundenen Menge $PbSO_4$ berechnet; $BaSO_4$ enthält stets Lithium.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0,7480 Grm. Substanz, oxydirt, eingedampft, geglüht und gewogen, gaben 0,7962 Grm. Sulfat; dies gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, ergab 1,6540 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,3494 Grm. SO_2.

0,2717 Grm. Substanz, in HCl gelöst und mit $PtCl_4$ gefällter gaben 0,4959 Grm. K_2PtCl_6; daraus berechnet sich für 0,7480 Grm. Substanz ein Gehalt von 0,4894 Grm. K_2SO_4 und (0,796 Grm. — 0,4894 Grm.) = 0,3068 Grm. Li_2SO_4.

Es enthalten also 0,7480 Grm. angewendeter Substanz 0,2644 Grm. K_2O, 0,08367 Grm. Li_2O und 0,3494 Grm. SO_2.

Es berechnen sich daraus folgende Procente:

	Soll:	Gefunden:
K_2O	34,82 %	35,34 %
Li_2O	11,12 „	11,19 „
$2SO_2$	37,40 „	46,71 „
H_2O	6,66 „	6,76 „
	100,00 %	100,00 %

Das Kalium-Lithiumsalz hat die Formel:

$$2\,KLiSO_3 + H_2O.$$

Das Natrium-Lithiumsulfit.

Eine gemischte Lösung beider Salze lässt auf dem Wasserbade sternförmig zusammengehäufte, kleine, glänzende, Kryställchen ausfallen; die Analyse derselben ergab das schon oben beschriebene neutrale Lithiumsulfit $Li_2SO_3 + H_2O$. Die abfiltrirte Lösung wurde nun in ein Kältegemisch gebracht; nach kurzer Zeit fielen feine, wasserhelle Krystalle

des Natrium-Lithiumdoppelsalzes aus. Unter dem Mikroskop konnten Prismen mit monoklinem Habitus erkannt werden. Das Doppelsalz hat die Eigenschaften der neutralen Alkalisalze und zeichnet sich besonders durch stärkere Lichtbrechung aus.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Natrium und Lithium wurde die indirecte Analyse angewendet.

0,3010 Grm. Substanz, oxydirt, eingedampft, geglüht und gewogen, gaben 0,2890 Grm. Sulfat; dies gelöst und mit essigsaurem Blei gefällt, ergab 0,7738 Grm. $PbSO_4$; es berechnen sich für 0,3010 Grm. angewendete Substanz 0,02204 Grm. Na_2O, 0,06504 Grm. Li_2O und 0,1684 Grm. SO_2.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Soll:	Gefunden:
Na_2O	7,43 %	7,33 %
$6Li_2O$	21,58 „	21,61 „
$7SO_2$	53,72 „	54,30 „
$8H_2O$	17,27 „	16,76 „
	100,00 %	100,00 %

Das Doppelsalz hat die Formel:

$$Na_2SO_3 + 6Li_2SO_3 + 8H_2O.$$

Weitere Versuche, an Natrium reichere Krystalle zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultate.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich noch darauf hinweisen, dass ein Vergleich der schwefligsauren und kohlensauren Salze eine unverkennbare Analogie nur in den Salzen der Alkalien zeigt, während eine solche in der Constitution der Metallsalze kaum anzunehmen ist.

Ich hoffe, dass mir durch diese Abhandlung eine Richtigstellung älterer, abweichender Angaben über einige schwefligsaure Salze gelungen, und dass die Zusammensetzung dieser Salze nun endgültig festgestellt ist.

Zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter;"

von

Clemens Winkler.

Vor wenigen Tagen ist in diesem Journal ([2] 37, 91) der einleitende Theil einer von Br. Franke verfassten Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter" erschienen, dessen Inhalt so eigenthümlicher Art ist, dass ich nicht umhin kann, ihn einer kurzen Besprechung zu unterziehen. Ich thue dies absichtlich sofort und ohne den im nächsten Hefte dieses Journals erscheinenden Schluss der Arbeit abzuwarten, wiewohl dieser erst das eigentliche Ergebniss der Franke'schen Untersuchungen bringen wird. Denn so aufrichtig ich mich freuen würde, wenn diese Untersuchungen einen wirklich werthvollen Beitrag zur Lösung der so wichtigen und ernsten Schlagwetterfrage liefern sollten, so wenig kann ich zugeben, dass über diese Frage und das, was damit zusammenhängt, so wie hier geschehen, abgeurtheilt wird, in einer Weise nämlich, die jeden der Sache Näherstehenden in Staunen versetzen muss.

Wer mit solcher Bestimmtheit reformatorisch in eine Angelegenheit eingreifen will, wie Hr. Franke dies hinsichtlich der Klarlegung der bei Entstehung und Bekämpfung der Schlagwettergefahr in Betracht kommenden Verhältnisse zu thun unternommen hat, muss auf dem beschrittenen Gebiete vor Allem gründlich heimisch sein. Das ist nun aber Hr. Franke ganz und gar nicht, ja seine Auslassungen verrathen eine derartige Unbekanntschaft mit dem zur Bearbeitung erwählten Gegenstand, dass sich möglicherweise kein Fachmann herbeilassen wird, mit ihm darüber in Meinungsaustausch zu treten. Auch ich verzichte auf jede künftige Polemik Hrn. Franke gegenüber und begnüge mich damit,

im Nachstehenden einige der wichtigeren, hier in Betracht kommenden Thatsachen hervorzuheben.

Im Hinblick auf das seiner Zeit beobachtete, bedenkliche Anwachsen der Schlagwettergefahr in den Steinkohlenbergwerken haben die Regierungen der hauptsächlich dadurch betroffenen Staaten, und zwar ausser der Sächsischen diejenigen von Preussen, Oesterreich, England, Frankreich und Belgien, vor einer Reihe von Jahren Veranlassung genommen, Commissionen einzusetzen, denen die Aufgabe zuertheilt wurde, eingehende Erörterungen über die Entstehung und Zusammensetzung der schlagenden Wetter, sowie über die Bekämpfung der durch sie herbeigeführten Gefahren anzustellen und solchergestalt die für den Erlass erweiterter Schutzmassregeln erforderlichen Unterlagen zu beschaffen. Diese zum Theil noch bestehenden Wettercommissionen setzten sich zusammen ebensowohl aus bewährten, erfahrenen Vertretern der bergmännischen Praxis, wie aus hervorragenden Männern der Wissenschaft, insbesondere der Chemie, der Physik und der Jurisprudenz. Ein Blick in die umfänglichen Berichte jener Commissionen zeigt, mit welchem Ernste und mit welcher Gründlichkeit sie ihre Aufgabe verfolgt haben, zeigt ferner, dass der Boden, auf dem sie fussten, ein durchaus wissenschaftlicher war, dass es ihnen recht wohl gelungen ist, die vollwichtigen Körner der Wahrheit von der allerdings massenhaft aufgehäuften Spreu haltloser Theorien zu sondern, und dass der Erfolg ihres Wirkens gegenüber den schweren Bedrohungen durch eine nie aus der Welt zu schaffende Naturgewalt mindestens als ein sehr bedeutsamer bezeichnet werden darf. Allerdings richtete sich die Thätigkeit gedachter Commissionen hauptsächlich und in erster Linie auf die Abwehr der Schlagwettergefahr, aber die Ergründung der Ursache derselben, die Erörterung von Fragen, wie solche beispielsweise die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Auftretens von flüssigem Methan in grossen Teufen, die Zulässigkeit oder Hinfälligkeit der Falb'schen Theorie betreffen, dieses und vieles Andere ist deshalb wahrlich nicht ausser Acht gelassen worden. Welche Aufmerksamkeit man aber der Zu-

sammensetzung der Schlagwetter und den auf dieselbe influirenden Nebenumständen geschenkt hat, das zeigen die zahllosen in besonderen Schlagwetterlaboratorien durchgeführten Analysen, sowie die ebenso fortlaufend vorgenommenen, in den Wetterjournalen niedergelegten Anemometer-, Barometer- und Thermometer-Beobachtungen. Die von Hrn. Franke aufgestellte Behauptung, dass man bisher nur vereinzelt Wetterproben genommen und an das Ergebniss der Untersuchung derselben die weitgehendsten Schlüsse geknüpft hätte, liefert den besten Beweis dafür, wie fremd er den Thatsachen gegenübersteht.

Herr Franke äussert sich ferner, wie folgt:

„Man glaubt nun gefunden zu haben, dass der Kohlenstaub, gemischt mit 3% bis 5% Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe. Auf diese Weise ist der Kohlenstaub zum Sündenbock der Wetterexplosionen geworden. — Ich werde die Frage in der folgenden Abhandlung sehr eingehend beleuchten."

Der hier in Aussicht gestellten eingehenden Beleuchtung der Frage über die Theilnahme des Kohlenstaubs an der Entstehung und Fortpflanzung der Schlagwetterexplosionen wird immerhin mit Spannung entgegenzusehen sein, im Uebrigen aber dürfte die citirte Auslassung jedem Fachmann ein Kopfschütteln, wenn nicht ein Lächeln, abzwingen. 3% bis 5% Methan! Nun, man glaubt nicht mehr, sondern man weiss heute mit voller Bestimmtheit, dass der Kohlenstaub auch ohne Anwesenheit irgend welches brennbaren Gases Explosionen erzeugen kann, ebenso, wie es erwiesene Thatsache ist, dass der Methangehalt der Grubenwetter allein, also ohne Beihülfe von Kohlenstaub, die Explosionen zu verursachen vermag.

Was endlich das Verfahren zur chemischen Untersuchung der Grubenwetter anbelangt, so befindet sich Hr. Franke hinsichtlich desselben noch auf einem längst verlassenen Standpunkte. Der von ihm angegebene Verbrennungsapparat ist eine Nachbildung des Coquillion'schen Grisoumeters aus

dem Jahre 1877[1]) mit der unwesentlichen Abänderung, dass an Stelle der bei diesem angewendeten Spirale aus Palladium- oder Platindraht ein Platinband gesetzt worden ist. Eine Beschreibung genannten Apparates findet sich auch in meiner „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase" 1877, 2. Abth. S. 187 und 249; die Handhabung desselben wird in meinem Laboratorium seit Jahren geübt und gelehrt, nur habe ich das sehr zweckmässig construirte Coquillion'sche Verbrennungsgefäss zwischen eine Hempel'sche Gasbürette und eine mit Wasser gefüllte Gaspipette eingeschaltet, welche letztere nach vollzogener Verbrennung behufs Absorption der gebildeten Kohlensäure durch eine Kalipipette ersetzt wird. Die Coquillion'sche Verbrennungsmethode giebt jedoch nur dann brauchbare Resultate, wenn der Gehalt der Grubenwetter an Methan kein zu geringer ist und deshalb kann sie nur ausnahmsweise Anwendung finden. Was ferner die Benutzung von Gasbüretten mit grossem Fassungsraum anbetrifft, so gewährt dieselbe keineswegs die Möglichkeit, genügend richtige Messungen herbeizuführen und ist deshalb längst wieder verlassen worden. Die mit derartigen Apparaten gemachten Erfahrungen sind sogar so üble gewesen, dass ich Bedenken getragen habe, diese Apparate, einschliesslich des Coquillion'schen Grisoumeters, in mein „Lehrbuch der technischen Gasanalyse" (1885) aufzunehmen und erst in der 1886 erschienenen französischen Ausgabe hat (S. 126) letzteres wieder Berücksichtigung gefunden.

Für denjenigen, der der Entstehung der Schlagwetter, der Ursache ihres wechselvollen Auftretens, der Vertheilung des Methans im Wetterstrom u. a. m. nachspüren will, reichen Untersuchungsapparate und Untersuchungsmethoden, wie Franke sie angewendet hat, nicht aus, denn es ist unmöglich, die kleinen dabei in Betracht kommenden Beträge an Methan in einer mit Wassersperrung versehenen Gasbürette auf volumetrischem Wege genau zu bestimmen. Nur durch Titrirung der aus der Methanverbrennung her-

[1]) Compt. rend. 1877, 84, 458.

vorgegangenen Kohlensäure, z. B. nach dem von mir angegebenen und durchaus bewährten Verfahren[1]), gelingt es, zu wirklich richtigen Ergebnissen zu gelangen.

Aus den vorstehenden Darlegungen geht zur Genüge hervor, dass die Art und Weise, in welcher Hr. Franke eine ihm entschieden fremdartige Angelegenheit behandelt, eine solche ist, dass sie nicht stillschweigend hingenommen werden kann. Deshalb sei gegen die fast beleidigend zu nennende Behauptung, derzufolge „den Bergingenieuren allerdings eine grosse Menge von Thatsachen über die Schlagwetter bekannt sei, ohne dass sie jedoch deren Zusammensetzung kennten" hiermit Einspruch erhoben und im Gegensatz dazu auf die auch wissenschaftlich hochbedeutenden Arbeiten der Schlagwetter-Commissionen des In- und Auslandes hingewiesen, deren Umfang und Ergebnisse man vor Allem kennen muss, wenn man meistern will.

Freiberg i. S., 19. Februar 1888.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

VI. Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren;

von

Ad. Claus.

Die interessanten Unterschiede, welche die Chinolin-o-sulfonsäure und die isomere p-Sulfonsäure bei gewissen Reactionen zeigen[2]), liessen es wichtig erscheinen, auch die in Metastellung sulfonirten Chinolinabkömmlinge auf ihr Verhalten bei den gleichen Reactionen zu untersuchen. Als ich in diesem Sinn vor etwas länger als einem Jahr eine Untersuchung begann, lagen noch keine Angaben über die

[1]) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1882, S. 72 u. Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 93.

[2]) Ad. Claus u. Küttner: Ber. 19, 925 u. 2882.

auf dem Wege der Synthese aus m-Amidobenzolsulfonsäure zu erwartende Chinolin-m-sulfonsäure vor, und um zugleich die Frage nach der Identität derselben mit der durch Sulfoniren aus dem Chinolin entstehenden, von E. Fischer[1]) als die Anaverbindung angesprochenen, Sulfonsäure zur directen Entscheidung zu bringen, veranlasste ich gleichzeitig Hrn. Lösche die erstere (synthetische), Hrn. Spies die letztere nach den Angaben von Lubavin[2]), Bedall und Fischer[3]) und von Riemerschmied[4]) in grösseren Mengen darzustellen.

Dabei ergab sich nun als Resultat die Thatsache, dass die nach der einen und nach der andern Methode erhaltenen Sulfonsäuren nicht identisch sind, und wir waren daher im ersten Augenblick nicht wenig überrascht, als im vorigen Mai die Veröffentlichung von Lellmann und Lange[5]) erschien, in welcher dieselben nachwiesen, dass die von ihnen synthetisch aus m-Amidobenzolsulfonsäure und die andererseits von La Coste[6]) aus dem Chinolin durch Sulfoniren dargestellten Säuren identisch seien! Da die Angaben Lellmann's bis in das kleinste Detail auf die von Lösche erhaltene Säure stimmten, und wir andererseits verschiedentlich beobachtet hatten, dass beim Sulfoniren des Chinolins die Ausbeuten an der von Spies erhaltenen Meta-Säure je nach Umständen sehr verschieden ausfallen, uns auch schon von der Arbeit Küttner's über die Chinolin-o-sulfonsäure her bekannt war, dass diese Säure je nach den bei ihrer Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen bald mehr bald weniger leicht rein erhalten werden kann, — so legte sich der Gedanke nahe, dass bei der Sulfonirung des Chinolins je nach Umständen bald die eine, bald die andere Metasulfonsäure in vorwiegender Menge oder auch allein gebildet werden möge. Und in der That ist es Hrn. Dr. Hüetlin, den ich veranlasste, in diesem Sinn eine Reihe von Versuchen auszuführen, gelungen, die Richtigkeit dieser Vermuthung mit aller Sicher-

[1]) Ber. 20, 731. [2]) Ann. Chem. 155, 213.
[3]) Ber. 15, 683 u. 1979. [4]) Das. 16, 721. [5]) Das. 20, 1446.
[6]) La Coste u. Valeur: Das. 20, 95.

heit zu beweisen. Danach wird die von Spies erhaltene und im Folgenden etwas ausführlicher beschriebene — der Einfachheit wegen will ich sie vorläufig als Meta-Sulfonsäure bezeichnen — Säure gewonnen, wenn man die Sulfonirung des Chinolins mit einer rauchenden, etwa 10%—20% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 125°—130° nicht überschreitet, ausführt. Die Ausbeuten betragen immer nur einige wenige Procente der in Reaction gebrachten Chinolinmenge neben Orthosulfonsäure und der zweiten, also als Anaverbindung bezeichneten Sulfonsäure. Wird die Sulfonirung bei höherer Temperatur, nicht unter 170° ausgeführt, dann entsteht die Metasulfonsäure nicht, sondern man erhält bei 170°—180° ein Gemenge von nur Ortho- und Ana-Sulfonsäure.

In dem kürzlich erschienenen Decemberhefte der Wiener Monatshefte (vom 25. Januar) hat Hr. Georgiewics (S. 639) nachgewiesen, dass beim Erhitzen des Chinolins mit engl. Schwefelsäure auf 220° nur Ortho-, beim Erhitzen auf 300° nur Para-Sulfonsäure entsteht; fasst man dieses mit den oben ausgeführten Daten über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zusammen, so hat man in diesen Sulfonirungsvorgängen des Chinolins wohl eines der eklatantesten und elegantesten Beispiele für die Mannigfaltigkeit, in welcher durch veränderte Versuchsbedingungen die Substitutionsvorgänge verändert werden und zu den verschiedenen möglichen Isomeren führen können. (Vergl. Ber. **13**, 902.)

Mit diesem Nachweis nun, dass unter Umständen neben der Orthosulfonsäure die beiden Metaverbindungen entstehen können, erhalten wohl die wesentlichsten in den Angaben von La Coste und Valeur einerseits, Fischer und Bedall und Riemerschmied andererseits vorhandenen Widersprüche ihre einfache Erklärung.

Von den drei Sulfonsäuren ist die Metaverbindung die in Wasser am leichtesten lösliche, und sie kann von den beiden anderen Säuren ebensowohl in freier Form, wie in Form des Baryt- oder Kalksalzes durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Uebrigens gelingt auch die Trennung der Orthosäure und Anasäure durch fractionirte Krystallisation des Kalk- (resp. Baryt-)salzes in wässriger Lösung. Es scheiden sich beim langsamen Krystallisiren

zuerst stets die grossen, glasglänzenden, monoklinen Krystalle des orthosulfonsauren Kalksalzes, welche 9 Mol. Krystallwasser enthalten, aus, dann folgen bei einer gewissen Concentration dazwischen, nachher in der abgegossenen Mutterlauge rein die kleinen Nadeln des anasulfonsauren Kalks, welche, wie schon La Coste und Valeur angegeben haben, 5 Mol. Wasser[1]) enthalten; und erst aus der zu einem ganz dicken Syrup concentrirten Mutterlauge erhält man das Kalksalz der Metasulfonsäure in mikroskopisch kleinen, meist zu Wärzchen aggregirten Nadeln, die, wie weiter unten nachgewiesen, 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die von La Coste und Valeur zur Trennung der Ortho- und Anasäure empfohlene Methode mittelst Quecksilberoxyd scheint nach unseren Erfahrungen keinen besondern Vortheil zu bieten.

Chinolin-m-sulfonsäure.

(Nach den Untersuchungen von Georg Spies.)

Die Chinolin-m-sulfonsäure ist wie schon erwähnt in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst aus den zur Syrupsconsistenz eingeengten Lösungen in kleinen, farblosen, glänzenden Nädelchen. In Alkohol ist sie schwerer löslich, wird aber auch aus dieser Lösung nicht in deutlicheren Krystallen erhalten. Einen Schmelzpunkt haben die Krystalle nicht, sie sind noch bei 300° beständig und erleiden erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Aufblähen Zersetzung.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, sie scheiden sich erst aus den stark concentrirten Lösungen beim Eindunsten das erstere mehr in körnigen Massen, das letztere in undeutlichen Krystallkrusten ab. — Das Natriumsalz enthält 3 Mcl. Wasser:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na+3H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 14{,}95\ \%$	15,0 %.

Das Kaliumsalz enthält $1^1/_2$—2 Mol. Wasser:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 12{,}7\ \%$	11,0 %.

[1]) Lösche fand 16,1 % H_2O — berechnet 16,4 %.

Beide Salze ziehen Feuchtigkeit an der Luft an und verlieren ihr Wasser vollständig bei 120°.

Das Calciumsalz: $(C_9H_6N.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, bildet kleine körnige Ausscheidungen, die unter dem Mikroskop als aus Nädelchen bestehende warzenförmige Gruppirungen erkannt werden.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 13{,}63\ \%$	$18{,}67\ \%$ $14{,}0\ \%$.[1])

Das Baryumsalz: $(C_9H_6N.SO_3)_2.Ba + 4H_2O$ scheidet sich aus der bis zur gallertartigen Consistenz eingedampften wässrigen Lösung in weissen Krusten ab, die auch unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinen.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 11{,}52\ \%$	$11{,}61\ \%$
$Ba = 21{,}8$ „	$21{,}78$ „

Für das bei 120° entwässerte Salz:

$Ba = 24{,}7\ \%$	$24{,}7\ \%$

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in körnigen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten aus. Es ist gegen die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich. — Das Bleisalz ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung als undeutlich krystallinisches Pulver, das kein Wasser enthält, ab.

Berechnet:	Gefunden:
$Pb = 33{,}2\ \%$	$33{,}0\ \%$.

Das Kupfersalz bildet ein dunkelgrünes, nicht glänzendes, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver mit 2 Mol. Wasser.

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}99\ \%$	$6{,}91\ \%$.

Das Chinolin-m-sulfonchlorid: $C_9H_6N.SO_2Cl$, entsteht leicht durch Zusammenreiben von Phosphorpentachlorid mit den trocknen Salzen in einer erwärmten Schale. Das Chlorid wird durch Wasser leichter, als dies sonst im Allgemeinen für Sulfonchloride gilt, zersetzt. Man muss

[1]) Bestimmung von Dr. Hüetlin.

daher zur Trennung vom Phosphoroxychlorid die Reactionsmasse in viel Aether aufnehmen, ehe man mit Wasser ausschüttelt. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt dann beim Eindunsten das Chlorid als eine braune, zähe Masse, die nun, nachdem sie einmal ausgeschieden, in Aether und Chloroform kaum mehr löslich ist: ein Verhalten, das sie mit dem Chlorid der Chinolin-p-sulfonsäure theilt. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,61 %	15,85 %.

Das Chinolin-m-sulfamid: $C_9H_6N.SO_2NH_2$, wurde in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids leicht erhalten. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers ab, dessen Schmelzpunkt zu 119° (uncorr.) bestimmt wurde.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,46 %	13,68 %.

Durch Umsetzung des Silbersalzes der Chinolin-m-sulfonsäure mit Halogenalkylen entstehen nicht die Ester, sondern wie bei der p-Sulfonsäure die mit denselben isomeren Betaïne.

Chinolinäthyl-m-sulfonbetaïn: $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$. Jodäthyl wirkt auf das Silbersalz beim Erhitzen im geschlossenen Rohr erst bei einer Temperatur von 140° ein. Der mit Jodsilber durchsetzte orangerothe Röhreninhalt ist in Aether und Chloroform ganz unlöslich, wird dagegen von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisiren strahlig angeordnete Complexe von feinen Nadeln, die in Wasser recht leicht löslich sind, aus dieser Lösung auch nach längerem Kochen und Eindampfen unverändert wieder erhalten werden und sich in allen ihren Eigenschaften als Betaïn charakterisiren. Sie schmelzen bei 275° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,69 %	55,93 %
H = 4,64 „	4,75 „

Durch Einleiten von salzsaurem Gas in die heisse Lösung der Säure in Alkohol konnte ebensowenig wie durch Umsetzung des Sulfonchlorids mit Natriumalkoholat das Betaïn erhalten werden. Die eingehendere Untersuchung dieses Betaïns wird im Zusammenhang mit einer grösseren Arbeit über Betaïne der verschiedensten Art und Provenienz fortgesetzt.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Chinolin-m-sulfonsäure entsteht in der Kälte ein (oder mehrere) Additionsprodukt von sehr geringer Beständigkeit. Bei Wasserbadtemperatur wird die Sulfongruppe durch Brom verdrängt und es entsteht nun ein in farblosen Nadeln krystallisirendes:

Bibromchinolin, welches bei 255° (uncorr.) schmilzt und unzersetzt ebenfalls unter Bildung von Nadeln sublimirt.

Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br = 55,87 %	55,97 %.

Durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Chinolin-m-sulfonsäure mit etwa dem dreifachen Gewicht Brom wird, neben einer harzigen Substanz, ein

Tribromchinolin erhalten, welches in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 199° schmelzen.

Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br = 65,57 %	65,73 %.

In der Kalischmelze liefert die Chinolin-m-sulfonsäure ein Oxychinolin, für das wir den Schmelzpunkt noch nicht haben bestimmen können: Dasselbe beginnt schon bei 165° sich zu bräunen und weich zu werden, und ist — allerdings können wir das von uns untersuchte Präparat nicht ganz zuverlässig als rein bezeichnen — schon unter 200° zu einer schwarzen Masse zerflossen, ohne dass sich ein präciser Schmelzpunkt beobachten lässt. Bei der gleichen Reaction liefert die Chinolin-ana-sulfonsäure — der Versuch wurde von Hrn. Lösche mit einem synthetisch dargestellten Präparat ausgeführt — dagegen ein Oxychinolin, welches, nach dem

Reinigen mit Hülfe des Platinsalzes, den Schmelzpunkt[1]) ganz scharf zu 224° (uncorr.) ergab.

Von den Salzen der Chinolin-o-sulfonsäure ist bis jetzt nur das Kalksalz beschrieben. Hr. Spies hat die folgenden Salze dieser Säure dargestellt, die sich sämmtlich durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und durch ihr Krystallisationsvermögen von den entsprechenden Salzen der m-Sulfonsäure unterscheiden.

Das Natriumsalz bildet schneeweisse, kleine Nadeln, welche 5 Mol. Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na+5H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 28{,}03\,\%$	27,84 %.

Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden, farblosen, meist sternförmig gruppirten kleinen Säulchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 12{,}12\,\%$	12,44 %.

Das chinolin-o-sulfonsaure Blei ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Krystallsäulchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Pb$:	Gefunden:
$Pb = 32{,}98\,\%$	33,22 %.

Das Kupfersalz bildet kleine Nadeln von grüner Farbe, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}9\,\%$	7,0 %.

Wie schon früher[2]) gezeigt wurde, lässt sich die Chinolin-o-sulfonsäure als solche nicht direct bromiren, und ich hatte gelegentlich die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht bei der Einwirkung von Brom auf den Ester dieser Sulfonsäure eine directe Bromirung zu erwarten wäre. In

[1]) Ber. 16, 722. Ich lasse die Untersuchungen über diese Oxychinoline fortsetzen, um die sich widersprechenden, verschiedenen Angaben aufzuklären.

[2]) Ber. 20, 2882.

der That haben die Versuche, welche Hr. Spies ausgeführt hat, diese Erwartung als zutreffend constatirt.

Behandelt man eine Chloroformlösung von Chinolin-o-sulfonsäureester mit Brom, so findet in der Kälte sowohl, wie bei Wasserbadtemperatur nur Addition statt, wenigstens soweit die Einwirkung den Chinolinrest betrifft, denn man erhält aus diesen höchst unbeständigen Produkten schliesslich unveränderte Chinolin-o-sulfonsäure wieder. Ob in dem Aethylreste des Esters unter diesen Umständen eine Substitution stattfindet, das muss vor der Hand noch dahingestellt bleiben; unwahrscheinlich ist es nicht, da immer Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt. Ein derartiges Produkt, das in der Kälte erhalten und mit aller Vorsicht isolirt war, ergab bei der Analyse einen Gehalt von 50,27% Brom, während die Formel: $C_9H_6N.SO_3.C_2H_4Br + Br_2$ 50,31% Brom verlangt.

Eine Substitution des Broms im Chinolinrest der o-Sulfonsäure erfolgt erst, wenn die Chloroformlösung des Esters mit 3 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt wird. Die aus der Chloroformlösung ausgeschiedene gelbbraune Reactionsmasse wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält so beim schliesslichen Umkrystallisiren aus heissem Wasser die entstandene:

Bromchinolin-o-sulfonsäure: $C_9H_5BrN.SO_3H$, in glänzenden, prismatischen Säulen, die in Aether, Chloroform, Benzol nicht, in Alkohol, auch in heissem, und ebenso in kaltem Wasser schwer löslich sind. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt und erleiden beim Erhitzen erst oberhalb 350° Zersetzung. Eine Brombestimmung führte Hr. Spies mit folgendem Resultat aus:

Berechnet für $C_9H_5BrN.SO_3H$:	Gefunden:
Br = 28,0 %	28,6 %.

Von Derivaten dieser Säure sind die folgenden dargestellt und untersucht:

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $C_9H_6BrN.SO_3Na+H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}44\ \%$	$5{,}24\ \%$.

Das Kaliumsalz, gleichfalls leicht löslich, krystallisirt in charakteristischen, blumenkohlartigen Aggregaten, die kein Krystallwasser enthalten. — Das Calciumsalz bildet dem Kaliumsalz ähnliche, aus feinen Nädelchen bestehende, warzenförmige Aggregate. — Das Baryumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, bildet keine deutlichen Krystalle sondern krystallinische Krusten, die frei von Krystallwasser sind. Die lufttrockne Substanz liess finden:

Berechnet für $(C_9H_6BrN.SO_3)_2.Ba$:	Gefunden:
$Ba = 19{,}21\ \%$	$19{,}45\ \%$.

Das Kupfersalz, in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, dunkelgrünen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_6BrN.SO_3)Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}35\ \%$	$5{,}43\ \%$.

Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist zu Büscheln vereinigten Säulchen ohne Krystallwasser. — Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, klumpiger Niederschlag. Aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, krystallisirt es in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser, ist lichtbeständig und färbt sich erst beim Erhitzen auf 110° braun.

Berechnet für $C_9H_6BrN.SO_3Ag$:	Gefunden:
$Ag = 27{,}3\ \%$	$27{,}5\ \%$.

Das Bromchinolin-o-sulfonchlorid bildet beim Eindunsten der ätherischen oder Chloroform-Lösung blumenkohlartig geformte Massen; es ist gegen Wasser ziemlich beständig und schmilzt bei 88° (uncorr.).

Berechnet für $C_9H_6BrN.SO_2Cl$:	Gefunden:
$Cl = 11{,}56\ \%$	$11{,}62\ \%$.

Das Bromchinolin-o-sulfamid: $C_9H_6BrN.SO_2NH_2$, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 185° (uncorr.).

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,75 %	9,96 %.

Der Bromchinolin-o-sulfonsäureester:

$$C_9H_5BrN \cdot SO_3 \cdot C_2H_5,$$

entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Er bildet beim Eindunsten seiner ätherischen Lösung eine krystallinisch strahlige Kruste. Sein Schmelzpunkt liegt bei 98° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Bromchinolin-o-sulfonsäure wurde unter verschiedenen Umständen ein in gelben, glänzenden Prismen krystallisirendes Tribromchinolin erhalten, welches bei 205° (uncorr.) schmilzt und von dem von Claus und Küttner[1]) bei der Einwirkung von Brom aus der (unbromirten) Chinolin-o-sulfonsäure erhaltenen Tribromchinolin vom Schmelzpunkt 198° das in farblosen Nadeln krystallisirt, bestimmt verschieden ist.

Die Brombestimmung dieses neuen Tribromchinolins ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 65,57 %	65,75 %.

Ich unterlasse es, schon jetzt auf eine Besprechung der Beziehungen dieser Tribromchinoline einzugehen, und möchte zum Schluss nur darauf hinweisen, dass Hr. Lösche mit einer Untersuchung der Chinolin-ana-sulfonsäure in der gleichen Richtung, in der die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen ausgeführt sind, beschäftigt ist.

Freiburg i. B., Februar 1888.

[1]) Ber. 19, 2883.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

40. Ueber eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure;

von

Mich., Const. und Al. Saytzeff.

In unserer vorhergehenden gemeinschaftlichen Arbeit[1]) hatten wir unter anderem mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodstearinsäure (erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf gewöhnliche Oelsäure) sich neben der gewöhnlichen Oelsäure auch eine isomere Säure, von uns „feste Oelsäure" genannt, bildet. In derselben Arbeit[2]) hatten wir weiter darauf hingewiesen, dass die Bildung dieser neuen Säure auch bei der Destillation von Oxystearinsäure, die durch successive Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf gewöhnliche Oelsäure gewonnen wurde, vor sich geht. Indem wir über diese Resultate unserer Arbeit damals nur in Form einer vorläufigen Mittheilung referirten, versprachen wir zugleich, in einem besonderen Aufsatze eine detaillirte Beschreibung sowohl der Gewinnungsmethoden als auch der Eigenschaften und Umsetzungen dieser neuen Säure zu liefern.

Destillation der Oxystearinsäure. Obgleich bei der Destillation der Oxystearinsäure unter gewöhnlichem Druck sich feste Oelsäure bildet, so erfolgt hierbei doch, da unter diesen Bedingungen die Temperatur sehr bedeutend steigt (die Destillation erfolgt zwischen 345° und 390°), eine weitere, ziemlich tief greifende Zersetzung eines gewissen Theiles der Oxystearinsäure, unter Bildung zweibasischer, gesättigter Säuren und neutraler ölartiger Produkte. In Berücksichtigung dieses Umstandes, um eine grössere Ausbeute von fester Oelsäure zu erhalten, führten wir die Destillation unter vermindertem Drucke, gewöhnlich unter einem

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 385.

[2]) Das. [2] 35, 390.

solchen von 100 bis 150 Mm., aus. Hierbei erfolgt die Destillation zwischen 280° und 300°, und die Bildung zweibasischer gesättigter Säuren, gleichermassen auch der neutralen Oele, findet fast gar nicht statt; ausserdem verbleibt in dem Destillationsapparate sehr wenig harzige Substanz, welche sonst bei der Destillation der Oxystearinsäure unter gewöhnlichem Druck einen recht bedeutenden Procentsatz ausmacht.

Während der Destillation unter vermindertem Druck wurden gesondert zwei Fractionen, eine bis 285°, die zweite von 285° bis 300°, gesammelt. Die erste kleine Fraction zeigt nach dem Umschmelzen über Wasser den Schmelzpunkt bei 67° und den Erstarrungspunkt bei 45°, und enthält einen recht bedeutenden Procentgehalt von Oxystearinsäure. Die zweite Fraction schmilzt, ebenfalls nach dem Umschmelzen über Wasser, bei 35° und erstarrt ungefähr bei 31°; diese letzte Fraction nun, als hauptsächlich aus der neuen und der gewöhnlichen Oelsäure bestehend, diente zur Ausscheidung der festen Oelsäure in reinem Zustand. Zu letzterem Zwecke wurde die ganze Fraction in das Natronsalz verwandelt, dasselbe nachher durch $ZnSO_4$ gefällt und das Zinksalz wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Bei dieser Operation bleibt das Zinksalz der Oxystearinsäure ungelöst, die Zinksalze der Oelsäuren dagegen gehen in Lösung über. Das beim Erkalten der alkoholischen Lösung auskrystallisirende Zinksalz enthält hauptsächlich feste Oelsäure, das in Lösung verbleibende Zinksalz dagegen stellt ein Gemenge von Salzen beider Oelsäuren dar. Die aus dem auskrystallisirten Zinksalze durch Kochen mit H_2SO_4 freigemachte Säure wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise wird eine Säure erhalten, die bei 43°—45° schmilzt, bei 44°—43° erstarrt und bei der Analyse Resultate liefert, die genau der Zusammensetzung der Oelsäure entsprechen.

1. 0,1450 Grm. der Substanz gaben 0,4080 Grm. CO_2 und 0,1635 Grm. H_2O.

2. 0,1860 Grm. der Substanz gaben 0,5220 Grm. CO_2 und 0,2040 Grm. H_2O.

	In Procenten:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	76,78	76,54	76,59
H	12,53	12,19	12,04

Die Salze dieser Säure wurden folgendermassen dargestellt: Das Natronsalz durch Neutralisiren der alkoholischen Säurelösung beim Erwärmen mit Soda und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol, alle übrigen Salze aber durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natronsalzes, welcher etwas Alkohol hinzugefügt worden, vermittelst einer Salzlösung der entsprechenden Metalle.

Das Natronsalz, bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,5075 Grm. des Salzes gaben 0,1180 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,9735 Grm. des Salzes gaben 0,2245 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,8005 Grm. des Salzes gaben 0,1925 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{33}NaO_2$
Na	7,53	7,47	7,79	7,56.

Das Kalksalz ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch etwas in heissem Alkohol. Dieses Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

1. 0,5260 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen bis auf 100° an Gewicht 0,0115 Grm. H_2O.
2. 0,7920 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen bis auf 100° an Gewicht 0,0160 Grm. H_2O.
3. 0,5745 Grm. des Salzes gaben 0,1220 Grm. $CaSO_4$.
4. 0,7780 Grm. des Salzes gaben 0,1695 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für:	
	1.	2.	3.	4.	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Cu+H_2O$:	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Cu$
H_2O	2,19	2,40	—	—	2,30	—
Ca	—	—	6,97	6,45	—	6,64.

Das Barytsalz ist weder in Wasser, noch in Alkohol löslich. Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,6135 Grm. des Salzes gaben 0,1965 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,4165 Grm. des Salzes gaben 0,1325 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$
Ba	18,83	18,70	19,59.

Das Zinksalz ist in Wasser unlöslich, aber in heissem Alkohol löst es sich. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3845 Grm. des Salzes gaben 0,0495 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$:
Zn	10,34	10,37.

Es geben also die Analysen der freien Säure, sowie die Bestimmung der Metalle in einigen ihrer Salze, Resultate, die keinen Zweifel darüber lassen, dass die untersuchte Säure die Zusammensetzung der Oelsäure besitzt; ihren Eigenschaften nach, wie dies weiter unten ersichtlich sein wird, ist diese Säure identisch mit der festen Oelsäure, die aus Jodstearinsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnen wird.

Es erübrigt noch, einiges über die Natur derjenigen Säuren zu berichten, die bei der Destillation der Oxystearinsäure zugleich mit der festen Oelsäure erhalten werden. Wie bereits früher bemerkt, besteht die eine dieser Säuren, deren Zinksalz in Alkohol unlöslich ist, hauptsächlich aus Oxystearinsäure, die andere Säure aber, deren Zinksalz in alkoholischer Lösung verbleibt und ebenso bei dem Umkrystallisiren der festen Oelsäure aus Aether in der Lösung zurückbleibt, stellt ein Gemisch von fester und gewöhnlicher Oelsäure dar. Dieses letztere Säuregemisch nun ist ein leichtschmelzbarer fester Körper. Da man nicht darauf rechnen konnte, aus diesem Gemische die gewöhnliche Oelsäure durch Umkrystallisiren in reiner Form auszuscheiden, so haben wir zum Beweise der Gegenwart dieser letzteren das Gemisch durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Bei einer solchen Oxydation gelang es uns in der That eine Säure abzuscheiden, die alle Eigenschaften der aus gewöhnlicher Oelsäure resultirenden Dioxystearinsäure besass.

Zu der hier von uns beschriebenen Abscheidungsmethode der festen Oelsäure, welche wir bei unseren ersten Versuchen angewandt, müssten wir noch hinzufügen, dass in unseren darauffolgenden Versuchen, insbesondere als wir zur Winterszeit zu arbeiten hatten und hohe Kältegrade benutzen

konnten, wir es bedeutend praktischer fanden, die feste Oelsäure aus den Destillationsprodukten durch Umkrystallisiren aus Aether abzuscheiden und erst danach zur endgültigen Reinigung dieselbe in Zinksalz umzuwandeln und das letztere aus Alkohol umzukrystallisiren. Bei dieser Abscheidungsart der Säure wird die recht umständliche und zeitraubende Arbeit des Umkrystallisirens grosser Mengen von Zinksalz aus Alkohol umgangen.

Was den eigentlichen Process betrifft, bei dem die Bildung zweier isomerer Oelsäuren aus einer und derselben Oxystearinsäure erfolgt, so scheint uns, dass derselbe vom theoretischen Standpunkte sich gut erklären lässt, wenn man die Zusammensetzung der Oxystearinsäure durch folgende Formel ausdrückt:

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_2—CH.OH—CH_2—COOH.$$

Durch eine solche Formel, welche auf die Zugehörigkeit der Oxystearinsäure zu den Betaoxysäuren hinweist, wird sehr gut sowohl die Neigung dieser Säure, leicht Wasser abzuspalten, als auch ihre Fähigkeit, zwei isomere Oelsäuren zu geben, erläutert. Die Bildung dieser zwei Isomeren wird durch folgende zwei Gleichungen erklärt:

1. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CH.OH \\ CH.H \\ COOH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CH \\ \| \\ CH \\ COOH \end{array}$$

2. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH.H \\ CH.OH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$

Die Eigenschaften der festen Oelsäure. Die neue Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ihr Löslichkeitsvermögen in Alkohol ist so bedeutend, dass sie nur aus sehr concentrirten Lösungen und bei genügend starkem Abkühlen auskrystallisirt. In Aether löst sie sich schwieriger als in Alkohol, und das Löslichkeitsvermögen verringert sich sehr beträchtlich bei

Temperaturerniedrigung. Aus der Aetherlösung krystallisirt sie in farblosen rhombischen Tafeln. Die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der völlig reinen Säure liegt bei 44°—45°.

Nachdem nun gefunden worden, dass die neue Oelsäure sich bedeutend im Schmelz- und Erstarrungspunkte von der gewöhnlichen Oelsäure unterscheidet, und dass sie, obzwar durch diese Eigenschaft der Elaïdinsäure ähnlich, jedoch von der letzteren durch ihre krystallinische Form und überhaupt durch ihr Aeusseres beträchtlich differirt, so verbleibt noch von grossem Interesse, zur Vergleichung aller dieser Isomeren das Verhalten der neuen Säure zu denjenigen Reagentien zu erforschen, gegen welche das Verhalten der gewöhnlichen und der Elaïdinsäure bereits früher genau studirt worden ist.

Reaction mit Brom. Die neue Säure verhält sich zu Brom ähnlich ihren Isomeren, und zwar nimmt sie zwei Atome Brom auf und liefert ein Bromür von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2Br_2$. Zur Darstellung dieses Bromürs wurde eine abgewogene Menge fester Oelsäure genommen, in trocknem Aether gelöst, und zu dieser Lösung Brom in der Quantität hinzugegossen, die nach der Berechnung zwei Atomen auf ein Molekül Säure entspricht. Das Brom wurde von der Säure, besonders anfänglich, äusserst energisch verschluckt. Nach Hinzufügen der ganzen Menge Brom wurde die ätherische Lösung anfangs in einem warmen Zimmer aufbewahrt, bis der grösste Theil des Aethers sich verflüchtigt hatte, danach in einen Exsiccator mit H_2SO_4 und CaO übergeführt, in welchem sie so lange aufbewahrt wurde, bis beim Wägen kein Gewichtsverlust mehr constatirt werden konnte.

Das quantitative Resultat dieses Versuches war folgendes: 6,4270 Grm. Säure nahmen 3,7380 Grm. Brom auf; nach der Berechnung sind für zwei Atome des hinzu addirten Broms 3,6465 Grm. Brom erforderlich.

Das aus der festen Oelsäure gewonnene Bromür ist seinem äusseren Aussehen nach dem Bromid der gewöhnlichen Oelsäure ähnlich; es stellt eine dicke, schwer beweg-

liche, leicht röthlich gefärbte Flüssigkeit dar, die beim Erkalten nicht erstarrt.

Die Bestimmung des Broms in derselben gab folgende Resultate: 0,1930 Grm. des Bromürs lieferten 0,1650 Grm. AgBr, was 36,38 % Brom entspricht; nach der Theorie sind 36,19 % Brom erforderlich.

Reduction des Bromürs. Die Reduction wurde durch Zink und Salzsäure in einer alkoholischen Lösung beim Erwärmen im Wasserbade ausgeführt. Die hierbei resultirende Säure wurde zur Zerlegung ihres möglicher Weise gebildeten Aethers mit Aetzkali zersetzt, und danach die Seife aufs neue mit H_2SO_4 zerlegt. Die ausgeschiedene Säure erwies sich allen ihren Eigenschaften nach als identisch mit der festen Oelsäure.

Das Bromür der neuen Säure verhält sich also bei der Reduction ganz analog dem Bromür der gewöhnlichen Oelsäure; dennoch sind diese beiden nicht identisch mit einander, da sie bei der Reduction isomere Oelsäuren geben.

Reaction des Bromürs mit Silberoxyd. Das Bromür der festen Oelsäure unterscheidet sich scharf von der Bromverbindung der gewöhnlichen Oelsäure auch noch dadurch, dass es im Vergleich mit letzterem bedeutend schwerer in Reaction mit Silberoxyd tritt. Das Bromür der gewöhnlichen Oelsäure reagirt mit Silberoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während das Bromür der festen Oelsäure nur bei starkem Erhitzen einwirkt, und zwar muss zur Beendigung der Reaction das Erhitzen bis zum Schmelzen des Gemisches gebracht werden. Wenn dieser Moment erreicht worden ist, wird die geschmolzene Masse abgekühlt, zu Pulver zerrieben und längere Zeit hindurch mit schwacher Salzsäure erwärmt. Der Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt, und die in dem Residuum enthaltene Fettsäure mit heissem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wird mit Aetzkali behandelt, der Alkohol abdestillirt, und aus dem Rückstande nach Zusatz von Wasser die Fettsäure durch Schwefelsäure abgeschieden.

Die so gewonnene Fettsäure wurde mehrmals aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, und auf diese Art ein Präparat vom Schmelzpunkt 76°—78° und dem Erstarrungs-

punkt 66°—64° erhalten, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. 0,2120 Grm. der Substanz gaben 0,5290 Grm. CO_2 und 0,2160 Grm. H_2O.

2. 0,1460 Grm. der Substanz gaben 0,3650 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$
C	68,05	68,18	68,35
H	11,32	11,26	11,39.

Diese Analysen zeigen nun, dass die dargestellte Säure die Zusammensetzung der Dioxystearinsäure besitzt. Allein diese Dioxystearinsäure unterscheidet sich von der aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen scharf, nicht nur durch ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt, sondern auch durch ihre übrigen Eigenschaften. In Alkohohol und Aether löst sie sich leichter als die isomere; aus der alkoholischen und ätherischen Lösung scheidet sie sich in Gestalt eines pulverförmigen Körpers aus, dessen krystallinische Form nur unter dem Mikroskope sichtbar ist. Bei der Behandlung der neuen Dioxystearinsäure mit Jodwasserstoff unter denselben Bedingungen, wie bei der früher erwähnten isomeren Säure[1]) wird Jodstearinsäure erhalten, die bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gewöhnliche Stearinsäure giebt.

Diese letztere Umwandlung beweist nun, dass die Isomerie der festen Oelsäure mit der gewöhnlichen Oelsäure nicht durch die verschiedene Structur des Kohlenstoffkernes, sondern nur durch die veränderte Lage der doppelten Bindung in diesem Kerne bedingt wird.

Reaction der festen Oelsäure mit Jodwasserstoff. Die neue Oelsäure verbindet sich recht leicht mit HJ, Jodstearinsäure bildend. Phosphortrijodid wird mit einer geringen Menge Wasser übergossen, dazu wird feste Oelsäure gethan, und das Gemisch nun einige Stunden hin-

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 308—309.

durch im Wasserbade erhitzt. Das ölige Produkt wird beim Erwärmen mittelst Phosphor entfärbt, in Aether gelöst, die Lösung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, und der Aether durch Verdampfen an der Luft entfernt. Die erhaltene Jodstearinsäure unterscheidet sich ihrem Aussehen nach durch nichts von der aus der gewöhnlichen Oelsäure darzustellenden. Sie ist ebenso eine dickliche, bernsteingelb gefärbte, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit. Bei der Reduction durch Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhält man gewöhnliche Stearinsäure. Die Analyse der Jodstearinsäure ergab mit der Theorie übereinstimmende Resultate:

0,4080 Grm. der Säure gaben 0,2360 Grm. AgJ

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}JO_2$:
J	31,26 %	30,97 %.

Allein trotz dieser Aehnlichkeit der beiden Jodstearinsäuren sind sie dennoch isomer, was bewiesen wird durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Silberoxyd.

Reaction der Jodstearinsäure mit Silberoxyd. Die neue Jodstearinsäure reagirt auf Silberoxyd bedeutend schwieriger, als die aus gewöhnlicher Oelsäure erhaltene Jodstearinsäure. Um die Reaction zu beenden, musste auch hier, ähnlich wie bei der gleichen Reaction des Bromürs, das Gemisch bis zum Schmelzen erwärmt werden. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse gepulvert und längere Zeit hindurch mit schwacher Salzsäure erhitzt; die in dem Niederschlage enthaltene fette Säure wurde mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug mit Aetzkali erwärmt, darauf der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, und die fette Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden.

Die hierbei gewonnene Säure schmilzt nach vorhergegangenem mehrmaligen Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol bei 82°—85° und erstarrt bei 63°. Die Analyse dieser Säure liefert ein der Zusammensetzung der Oxystearinsäure entsprechendes Resultat:

0,1420 Grm. der Säure gaben 0,3745 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}(OH)O_2$:
C	71,92	72,00
H	12,08	12,00.

Obgleich diese Oxystearinsäure bei derselben Temperatur, wie die aus gewöhnlicher Oelsäure entstandene Oxystearinsäure schmilzt und erstarrt, so scheint sie dennoch mit der letzteren nur isomer zu sein; sie unterscheiden sich einmal dadurch, dass die aus der festen Oelsäure gewonnene Oxystearinsäure leichter in Alkohol und Aether löslich ist, als die aus der gewöhnlichen resultirende, sodann auch noch dadurch, dass erstere fast ohne Zersetzung sich überdestilliren lässt.

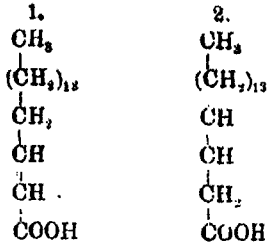
Reaction der Jodstearinsäure mit alkoholischem Kali. Bereits früher[1]) wurde von uns gezeigt, dass die aus gewöhnlicher Oelsäure bereitete Jodstearinsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali zwei isomere Oelsäuren giebt: eine gewöhnliche und eine feste.

Angesichts dieses Factums war es von Interesse zu verfolgen, wie sich die aus der festen Oelsäure bereitete Jodstearinsäure zu dem genannten Agens verhalten würde. Im gegebenen Falle wurde bei dieser Reaction genau so wie früher bei der aus gewöhnlicher Oelsäure dargestellten Jodstearinsäure verfahren. Als Produkt dieser Reaction resultirte nur eine Säure, die vollständig identisch mit der festen Oelsäure sich erwies.

Die Thatsache, dass aus der neuen Jodstearinsäure nur eine feste Oelsäure sich bildet, bietet nicht nur ein neues Argument, welches zu Gunsten der Isomerie dieser Säure mit der aus gewöhnlicher Oelsäure gewonnenen Jodstearinsäure spricht, sondern sie erlaubt auch eine ziemlich sichere Schlussfolgerung über die Constitution sowohl der Jodstearinsäuren selbst, als auch der aus ihnen entstehenden Oelsäuren zu ziehen.

Weiter oben war darauf hingewiesen worden, dass die Entstehung zweier isomerer Oelsäuren aus der aus gewöhnlicher Oelsäure bereiteten Oxystearinsäure das Recht giebt, diesen beiden folgende Structurformel zu ertheilen:

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 385.



Welche von diesen Formeln aber ist nun der festen und welche der gewöhnlichen Oelsäure zugehörig? Diese Frage vermag, nach unserer Meinung, das von uns erforschte Verhalten der beiden Oelsäuren zu Jodwasserstoff und danach das Verhalten der hierbei resultirenden Jodsäuren gegen alkoholisches Kali zu beantworten.

Da die gewöhnliche Oelsäure mit HJ eine solche Jodstearinsäure giebt, die durch alkoholisches Kali in zwei isomere Oelsäuren[1]) zerlegt wird, so ist es klar, dass dieser Jodstearinsäure eine solche Structur zugehörig ist, die eine Ausscheidung von HJ nach zwei Richtungen hin ermöglicht. Eine dem entsprechende Structurformel wird folgende sein:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CHJ - CH_2 - COOH,$$

da sie in Nachbarschaft des mit Jod gebundenen Kohlenstoffatoms zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome enthält.

Die feste Oelsäure dagegen giebt mit HJ eine Jodstearinsäure, die mit alkoholischer Kalilösung fähig ist, nur in eine feste Oelsäure sich zu verwandeln; folglich muss man dieser Jodstearinsäure eine Structurformel geben, welche die Abspaltung von HJ nur in einer Richtung hin gestattet, und eine solche Formel wäre nun folgende:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH_2 - CHJ - COOH,$$

die neben dem mit Jod vereinigten Kohlenstoffatome nur ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom enthält.

Wenn nun aber diese letztere Jodstearinsäure auf Grund ihrer Structur nur eine Oelsäure von der Zusammensetzung:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH = CH - COOH$$

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 388.

zu geben im Stande ist, so ist selbstverständlich, dass diese Formel auch die Constitution der festen Oelsäure ausdrücken muss, da gerade diese Säure sich aus letzterer Jodstearinsäure bildet.

Nimmt man für die feste Oelsäure die soeben angegebene Formel an, so muss nothwendiger Weise zugestanden werden, dass der gewöhnlichen Oelsäure die hier nur mögliche zweite Formel zugehörig ist, nämlich:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH = CH_2 - COOH.$$

Das Verhalten der festen Oelsäure gegen schmelzendes Aetzkali. Die bereits im Jahre 1840[1]) ausgeführten Untersuchungen von Varrentrapp haben bewiesen, dass sowohl die Oelsäure, als auch Elaïdinsäure sich gegen geschmolzenes Aetzkali völlig gleich verhalten, indem sie bei dieser Reaction Palmitin- und Essigsäure liefern; wichtig war nun, zu constatiren, wie sich die feste Oelsäure gegen dieses Agens verhalten werde.

2,6 Theile Aetzkali in trockner Form wurden mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in einer Silberschale geschmolzen, und zu der geschmolzenen Masse 1 Theil fester Oelsäure hinzugethan. Dieses Gemisch wurde nun unter fortwährendem Umrühren bis zur anfangenden Wasserstoffentwicklung erhitzt, welches letztere sogleich an der wenig leuchtenden Flamme, mit der es verbrennt, erkannt wird. Von diesem Momente an wurde das Feuer entfernt, die geschmolzene Masse in kleinen Portionen in kaltes Wasser geworfen und mit letzterem gekocht. Nach dem Erkalten wurde die aufschwimmende Seife abgesondert, in Wasser gelöst und bei Siedetemperatur durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; die wässrige, stark alkalische Flüssigkeit aber wurde ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert und überdestillirt.

Die aus der Seife dargestellte fette Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 62°—64° und erstarrte bei 60°—59°. Die Analysenresultate dieser Portion entsprechen der Zusammensetzung der Palmitinsäure:

[1]) Ann. Chem. 35, 210.

1. 0,1125 Grm. der Säure gaben 0,3090 Grm. CO_2 und 0,1805 Grm. H_2O.

2. 0,1400 Grm. der Säure gaben 0,3845 Grm. CO_2 und 0,1585 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{16}H_{32}O_2$
C	74,91	74,90	75,00
H	12,88	12,58	12,50.

Ausser der Säure wurden noch einige Salze analysirt, welche durch Fällen der Natronsalze, welche letzteren durch Sättigen der Säure mit Soda und Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt worden, gewonnen waren. Vor der Analyse wurden die Na-, Ca- und Ba-Salze bei 100°, das Silbersalz dagegen im Exsiccator getrocknet. Alle diese Analysen gaben der Zusammensetzung der Palmitinsäure entsprechende Resultate:

Natriumsalz: 0,3144 Grm. des Salzes gaben 0,0820 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Na$:
Na 8,45 %	8,27 %.

Calciumsalz: 0,4300 Grm. des Salzes gaben 0,1035 Grm. $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$:
Ca 7,08 %	7,27 %.

Bariumsalz: 0,8650 Grm. des Salzes gaben 0,3100 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$:
Ba 21,07 %	21,17 %.

Silbersalz: 0,2640 Grm. des Salzes gaben 0,0775 Grm. Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:
Ag 29,35 %	29,75 %.

Oben wurde berichtet, dass die von der Seife abgesonderte wässrige Flüssigkeit mit H_2SO_4 behandelt und überdestillirt worden war. Das hierbei resultirende saure Destillat wurde mit Soda gesättigt, durch Abdampfen eingeengt, aufs Neue mit H_2SO_4 behandelt und überdestillirt. Das saure Destillat wurde dann mit Ag_2CO_3 neutralisirt. Es wurden zwei Portionen von dem sich ausscheidenden Silbersalze gesammelt und der Analyse unterworfen:

1. Ausscheidung: 0,2640 Grm. des Salzes gaben 0,1690 Grm. Ag.
2. Ausscheidung: 0,1945 Grm. des Salzes gaben 0,1250 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_9H_9O_2Ag$
Ag	64,02	64,27	64,67.

Beim Schmelzen der festen Oelsäure mit KHO werden also dieselben Produkte erhalten, wie bei der Oel- und Elaïdinsäure, d. h. Palmitin- und Essigsäure.

Dieses Resultat widerspricht nicht der obigen, von uns angenommenen Structur der festen Oelsäure; andererseits muss aber zugegeben werden, dass beim Schmelzen der Oel- und Elaïdinsäure mit KHO eine vorhergehende Umgruppirung dieser Säuren in die feste Oelsäure stattfindet und nachher erst ihre Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome vor sich geht, indem Palmitin- und Essigsäure gebildet werden.

Oxydation der festen Oelsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Zur Reaction wurden 20 Grm. Aetzkali in 1000 Grm. Wasser gelöst und zur Lösung 40 Grm. fester Oelsäure hinzugethan, anderseits wurden in 1500 Grm. Wasser 40 Grm. Kaliumpermanganat gelöst. Das Hinzugiessen der letzteren Lösung zu der ersteren wurde unter beständigem Umrühren und Abkühlen vollzogen, wobei Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Manganhyperoxyd beobachtet wurde. Nachdem die ganze Portion der Chamäleonlösung zu der alkalischen Oelsäurelösung hinzugegossen worden war, wurde das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, und der flüssige Theil vom Niederschlage abfiltrirt, welcher letztere ausserdem noch mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde abgekühlt, mit H_2SO_4 behandelt, und der sich hierbei absondernde Bodensatz mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. In dieser Form wurden gegen 40 Grm. fetter Säure gewonnen, die nach der ersten Krystallisation aus Aetherlösung 25 Grm. einer Säure mit einem Schmelzpunkt 74°—75° und Erstarrungspunkt 54°—51° lieferte. Nach dem Umkrystallisiren der letzteren Portion aus Aether und Alkohol wurde ein Präparat von dem Schmelzpunkt 77°—78° und dem Erstarrungspunkt 66°—65° erhalten, welches auch bei nachfolgendem, mehrmaligem Umkrystal-

lisiren nicht mehr seine Schmelz- und Erstarrungstemperatur änderte. Die Analyse des letzteren Präparates ergab ein Resultat, das der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entspricht:

1. 0,1740 Grm. der Substanz gaben 0,4345 Grm. CO_2 und 0,1770 Grm. H_2O.
2. 0,1870 Grm. der Substanz gaben 0,4665 Grm. CO_2 und 0,1920 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{36}O_4$
C	67,94	68,03	68,35
H	11,90	11,41	11,39.

Zur genaueren Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Basicität wurden noch folgende ihrer Salze dargestellt und analysirt.

Das Natronsalz wurde erhalten durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit Na_2CO_3, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und Extrahiren des Salzes aus dem Trockenrückstand mittelst kochendem Alkohol. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene und im Exsiccator getrocknete Salz gab folgende Resultate:

1. 1,1360 Grm. des Salzes gaben 0,2400 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,4400 Grm. des Salzes gaben 0,0980 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,2285 Grm. des Salzes gaben 0,0495 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{35}O_4Na$
Na	6,84	7,21	7,01	6,80.

Das Kalksalz wurde durch Fällung des Natronsalzes mit $CaCl_2$ gewonnen. Das bei 100° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,2790 Grm. des Salzes gaben 0,0560 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,2390 Grm. des Salzes gaben 0,0470 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_{18}H_{35}O_4)_2Ca$
Ca	5,90	5,78	5,97.

Das Silbersalz, gewonnen durch Fällen des Natronsalzes mit $AgNO_3$, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,2800 Grm. des Salzes gaben 0,0710 Grm. Ag.
2. 0,3855 Grm. des Salzes gaben 0,0995 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{33}O_4Ag$
Ag	25,86	25,81	25,53.

Somit lassen die angeführten Untersuchungsresultate keinen Zweifel darüber, dass die dargestellte Säure wirklich Dioxystearinsäure ist.

Diese Säure scheidet sich aus alkoholischer und ätherischer Lösung in Pulverform ab, und zeigt unter dem Mikroskope krystallinische Gestalt; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in ersterem leichter als in letzterem; bei Jodwasserstoffeinwirkung giebt sie Jodstearinsäure, die durch Zn und HCl zu gewöhnlicher Stearinsäure reducirt wird. Sie schmilzt bei 77°—78° und erstarrt bei 66°—65°.

Alle diese Eigenschaften weisen also darauf hin, dass diese Säure identisch ist mit der Dioxystearinsäure, welche durch Einwirkung von Silberoxyd aus dem Bromür der festen Oelsäure gewonnen wird und isomer ist den Dioxystearinsäuren, die durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus der gewöhnlichen Oelsäure und Elaïdinsäure dargestellt werden.

Bei der Oxydation der festen Oelsäure wurden ausser der Dioxystearinsäure auch noch gesättigte, zweibasische Säuren (ungefähr 10 Grm.) erhalten, deren Natur bis jetzt noch nicht von uns näher festgestellt worden ist.

Reaction der Schwefelsäure auf feste Oelsäure. Wie bekannt, giebt die gewöhnliche Oelsäure bei successiver Einwirkung von Schwefelsäure Oxystearinsäure. Man musste erwarten, dass auch die feste Oelsäure sich gegen Schwefelsäure analog der gewöhnlichen verhalten werde; es war nun von Bedeutung zu erfahren, was für eine Oxystearinsäure sich hierbei bilden werde, ob dieselbe identisch oder isomer mit der aus der gewöhnlichen Oelsäure entstehenden sein werde.

Die Behandlung der festen Oelsäure mit Schwefelsäure wurde folgendermassen ausgeführt. Die feste Oelsäure wurde in einer flachen Porcellanschale geschmolzen, darauf die Schale in Wasser gestellt und sobald die Säure zu erstarren begann, Schwefelsäure von 65,5° Bé. in einer Quantität

von 35% der angewandten Oelsäure hinzugegossen. Währenddem wurde das Gemisch mit einem Thermometer sorgfältig umgerührt, und nach demselben auch das Zufügen der Schwefelsäure regulirt, indem man beobachtete, dass die Temperatur des Gemisches durch die bei der Reaction sich entwickelnde Wärme nicht höher als bis auf 45°—50° steige. Nach Aufbewahren des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur während eines Tages war das Produkt eine schwach bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit. Um dieselbe durch Wasser zu zerlegen, wurde sie unmittelbar mit demselben übergossen und scharf durchgemischt, darauf bis zum Sieden erhitzt, bis die Menge der aufschwimmenden fetten Schicht nicht mehr zunahm. Beim Abkühlen erstarrte die Fettschicht zu einer syrupartigen, schwach krystallinischen Flüssigkeit. Dieses Aussehen der erkalteten Masse wies darauf hin, dass in dem vorliegenden Falle äusserst wenig freie Oxystearinsäure sich gebildet hatte, und dass das Produkt höchst wahrscheinlich seiner Hauptmasse nach aus anhydrischen Körpern der Oxystearinsäure bestand. Um die Oxystearinsäure selbst zu gewinnen, gingen wir zur Zerlegung des Produktes durch Aetzkali über. Die Zerlegung wurde in alkoholischer Lösung und bei 10stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 150° ausgeführt. Nach dem Erhitzen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen behandelt. Die auf diese Weise ausgeschiedenen Fettsäuren erstarren beim Erkalten zu einer ziemlich trocknen, festen, krystallinischen Masse, welche darauf erst aus Aether, dann aus Alkohol und zuletzt wiederum aus Aether umkrystallisirt wurde. Nach den zwei ersten Krystallisationen aus Aether wurden gegen 50% einer festen Säure, die bei 72°—76° schmolz und bei 55°—50° erstarrte, gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren dieser Portion aus Alkohol und danach aus Aether wurde ein Präparat erhalten, welches bei 76°—79° schmolz und bei 62°—65° erstarrte und auch bei weiterem Umkrystallisen fast gar nicht mehr seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt änderte. Die Analyse dieses letzteren Präparates gab folgendes Resultat:

1. 0,1330 Grm. der Substanz gaben 0,3545 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O.

2. 0,1880 Grm. der Substanz gaben 0,4880 Grm. CO_2 und 0,2080 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{36}O_3$
C	72,69	72,73	72,00
H	12,53	12,32	12,00.

Diese Analyse zeigt, dass die dargestellte Säure die Zusammensetzung der Oxystearinsäure besitzt. Der bei derselben erhaltene, gegen die Theorie höhere Gehalt an Kohlenstoff hängt wahrscheinlich von einer Beimengung geringer Menge fester Oelsäure ab, welche letztere durch Umkrystallisiren allein sehr schwierig aus der Oxystearinsäure zu entfernen ist. Diese Beimengung bedingt zweifelsohne auch den Umstand, dass beim Umkrystallisiren es nicht gelingt, constante Zahlen für die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Säure zu erhalten. Die auf die beschriebene Art gewonnene Oxystearinsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sechsseitigen Täfelchen, die ähnlich den aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen Krystallen sind. Aus einer in der Wärme gesättigten ätherischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Form eines Krystallpulvers ab.

Obgleich nun der Schmelz- und Erstarrungspunkt dieser Oxystearinsäure zu Gunsten ihrer Isomerie mit der Säure von gleicher Zusammensetzung, die aus der gewöhnlichen Oelsäure gewonnen wird, spricht, so liess sich doch auf dieses Kennzeichen allein hin noch nicht ein entgültiges Urtheil über die wirkliche Verschiedenheit der genannten Säuren gründen, da die Verschiedenheit der Schmelz- und Erstarrungspunkte durch eine Beimengung von fester Oelsäure bedingt sein konnte. Dieser Umstand bewog uns zu weiterem Studium der Eigenschaften der neuen Oxystearinsäure, um sicheren Anhalt zur Lösung dieser Frage zu gewinnen.

Wir wandten uns hierbei vor allem der Erforschung des Verhaltens der Oxystearinsäure bei der Destillation zu, indem wir zu verfolgen gedachten, ob diese Säure unter den gegebenen Bedingungen sich in eine der Oelsäurereihe

angehörende Säure und Wasser zerlegen werde, ganz ähnlich, wie die von der gewöhnlichen Oelsäure abstammende Oxystearinsäure. Bei der Destillation der Oxystearinsäure unter einem Drucke von 100 Mm. wurden gegen 90 % einer festen, bei 74°—79° schmelzenden und bei 51°—46° erstarrenden Säure gewonnen. Solch ein Resultat sprach schon dafür, dass die Oxystearinsäure fast ohne Zersetzung überdestillirt; dennoch, um uns zu vergewissern, dass die überdestillirte Säure in Wirklichkeit Oxystearinsäure war, wurde dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt, mit Aether ausgewaschen und der Analyse unterworfen. Nach dem Umkrystallisiren gewann man gegen 55 % einer bei 77°—79° schmelzenden und bei 59°—55° erstarrenden Säure, deren Analyse völlig der Oxystearinsäure entsprechende Resultate lieferte:

0,1650 Grm. der Säure gaben 0,4330 Grm. CO_2 u. 0,1810 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:
C	71,57	72,00
H	12,59	12,00.

Dies Ergebniss sprach also dafür, dass die neue Oxystearinsäure sich von der aus der gewöhnlichen Oelsäure abstammenden Oxystearinsäure durch ihr Verhalten bei der Destillation unterscheidet. Um jedoch diese Schlussfolgerung zu controlliren, führten wir noch einen neuen Versuch der Darstellung und Destillation der neuen Oxystearinsäure aus.

Bei diesem Versuche hielten wir uns an dieselbe Darstellungsmethode der Oxystearinsäure, welche bei unserem ersten Versuche angewandt worden war. Eine gewisse Abänderung in der Darstellungsart bestand nur darin, dass die Schwefelsäure rascher zu der festen Oelsäure hinzugegossen wurde, als im ersten Versuche, in Folge dessen die Temperatur während der Reaction auch höher stieg und zwar bis auf 65° und während des Hinzufügens der Schwefelsäure eine Entwicklung von SO_2 beobachtet wurde, was bei dem vorhergehenden Versuche nicht der Fall war.

Die bei diesem Versuche gewonnene und durch Umkrystallisiren gereinigte Oxystearinsäure zersetzte sich während der Destillation fast vollständig in Oelsäure und Wasser, obgleich die Destillationsbedingungen dieselben, wie bei dem

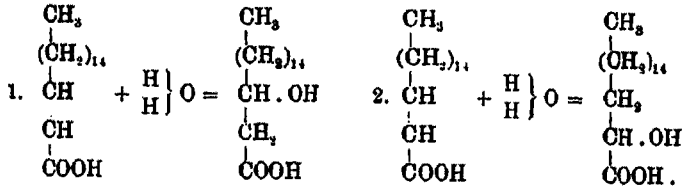
ersten Versuche, waren. Dieses unerwartete Resultat zwang uns zu der Annahme, dass dieses von uns beobachtete ungleichartige Verhalten bei der Destillation der Oxystearinsäure von ein und derselben Abstammung in der Verschiedenheit der Darstellungsbedingungen begründet sei, so dass durch dieselben die Bildung zweier isomerer Säuren veranlasst wird, von welchen die eine fähig ist in Wasser und Oelsäure zu zerfallen, die andere aber nicht. In dieser Annahme wurden wir noch insbesondere durch den Umstand bestärkt, dass in der That in den Umständen der Darstellung der einen und der andern Oxystearinsäure eine gewisse Verschiedenheit vorhanden war. Bei dem ersten Versuche stieg die Temperatur bei der Reaction nur bis auf 50°, im zweiten aber bis auf 65°. In Berücksichtigung der eben angedeuteten Voraussetzung war es nothwendig, noch einen neuen Versuch vorzunehmen, indem man während der Darstellung genau beobachtete, dass die Temperatur bei der Reaction nicht allzu hoch steige.

Bei diesen erneuten Versuchen stieg die Temperatur beim Hinzufügen der H_2SO_4 zu der festen Oelsäure nur bis auf 44°. Die hierbei resultirende Oxystearinsäure gab bei der Destillation gegen 86% einer festen, bei 50°—55° schmelzenden und bei 33°—30° erstarrenden Säure. Beim Umkrystallisiren dieser Säure aus Aether erhielten wir gegen 45% der Säure mit dem Schmelzpunkt 68°—72° und dem Erstarrungspunkt 53°—49°. Dieser letzte Versuch bewies, dass die aus der festen Oelsäure herstammende Oxystearinsäure mindestens zum dritten Theil ohne Zersetzung überdestillirt.

Auf Grund aller der oben angeführten Beobachtungen kann man, wie uns scheint, die sehr wahrscheinliche Voraussetzung machen, dass bei der successiven Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf feste Oelsäure sich je nach den Bedingungen zwei isomere Oxystearinsäuren bilden, welche unter einander durch ungleiches Verhalten bei der Destillation verschieden sind. Die eine von ihnen zerfällt hierbei in Wasser und Oelsäure, die andere aber destillirt ohne Zersetzung über. Folglich ist die erste dieser Oxystearinsäuren identisch mit der von der gewöhnlichen Oelsäure

abstammenden Oxystearinsäure, die andere aber mit der Oxystearinsäure, die erhalten wird durch Einwirkung von Silberoxyd auf Jodstearinsäure, welche ihrerseits sich durch Einwirkung von HJ auf feste Oelsäure bildet.

Die Thatsache, dass aus der festen Oelsäure zwei isomere Oxystearinsäuren erhalten werden können, in Verbindung mit ihrer Eigenschaft, sich bei der Destillation verschieden zu verhalten, stimmt recht gut mit der oben angegebenen Structurformel der festen Oelsäure überein. Die Constitution der beiden in diesem Falle sich ergebenden Oxystearinsäuren erklärt sich aus folgenden zwei Gleichungen, welche ausserdem die Entstehung dieser Oxystearinsäuren klar darlegen:

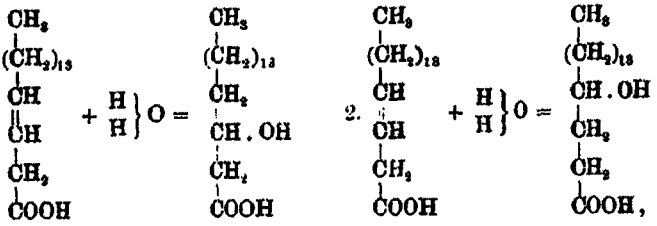


Die Structurformel der Oxystearinsäure nach der ersten Gleichung muss derjenigen Säure angehören, welche, analog den anderen Beta-Oxysäuren, die Fähigkeit besitzt, bei der Destillation in Oelsäure und Wasser zu zerfallen, und dieselbe wird sowohl aus der gewöhnlichen als auch aus der festen Oelsäure erhalten. Folglich muss die Formel der Oxystearinsäure nach der zweiten Gleichung die Constitution der anderen isomeren Säure ausdrücken und zwar derjenigen, welche zu gleicher Zeit mit der ersteren Oxystearinsäure aus der festen Oelsäure erhalten wird. Die Fähigkeit der zweiten Oxystearinsäure, ohne Zersetzung überzudestilliren, findet ihre Erklärung in der eben erst angegebenen und für dieselbe angenommenen Structur, da, wie bekannt, unter den Oxysäuren verschiedener Constitution die Alpha-Säuren eine grosse Beständigkeit bei der Destillation zeigen; sie destilliren entweder ohne Zersetzung über oder aber zerlegen sich hierbei in anhydrische Körper.

Nimmt man an, dass der festen Oelsäure folgende Structurformel eigen ist:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH \equiv CH - CH_2 - COOH,$$

so kann zwar nach dieser Formel auch die Bildung zweier isomerer Oxystearinsäuren aus der festen Oelsäure erklärt werden, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



aber die Constitution der hierbei resultirenden Oxystearinsäuren giebt keine Rechenschaft über die Fähigkeit der einen von ihnen, ohne Zersetzung überdestilliren. Die Säure der einen Structur, als eine Betaoxysäure, muss in Oelsäure und Wasser sich zerlegen, die Säure aber von der zweiten Structur, als eine Gammaoxysäure wird, eine äusserst unbeständige Verbindung sogar bei niedriger Temperatur sein, die fähig ist, in Wasser und das entsprechende Anhydrid (Lakton) zu zerfallen.

Wir halten daher daran fest, dass auf Grund der obigen Erörterungen wir das Recht haben, zu folgern, dass die Formel:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH \equiv CH - CH_2 - COOH$$

die Constitution der gewöhnlichen Oelsäure ausdrückt, und dass mit Hülfe der Formel:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH \equiv CH - COOH$$

alle Umsetzungen der festen Oelsäure erklärt werden.

Kasan, Februar 1888.

Mittheilungen aus dem agronomischen Laboratorium der Universität Kasan.

1. Die Anilide und Toluide der Glycosen;

von

Basilius Sorokin.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen, die wir über die Glycosen besitzen, ist der chemische Charakter derselben bis jetzt noch nicht sicher festgestellt und liegt, meiner Meinung nach, der Grund davon zum Theil darin, dass die nächsten Derivate der Glycose noch fast gar nicht untersucht worden sind. Um nun diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Eigenschaften und Verwandlungen der Anilide der Glycosen und deren Analogen näher zu erforschen.

Schon im Jahre 1866 zeigte Schiff[1]), dass die Dextrose die Fähigkeit besitzt, mit Anilin in Wechselwirkung unter Ausscheidung von Wasser zu treten, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_7N = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O.$$

Das erhaltene Produkt — Dextrosanilid — wurde als dunkle, glasartige Masse beschrieben, die sich leicht zersetzte. Da aber Sachsse's Versuche[2]) gezeigt hatten, dass sich die Verbindungen des Milchzuckers mit Anilin in Form von Krystallen ausscheiden, so durfte man hoffen, unter gewissen Umständen ähnliche Produkte auch aus den Glycosen zu erhalten; diese Erwartung ging auch wirklich in Erfüllung.

I. Glycosanilide.

Bereitung der Glycosanilide. Um Dextrosanilid zu bereiten, erhitzte Schiff Dextrose mit Anilin bis zum

[1]) Ann. Chem. 140, 128; 154, 30.

[2]) Ber. 4, 884.

Siedepunkt des letzteren; dagegen bemühte ich mich, die Wechselwirkung beider unter möglichst gemässigten Bedingungen herbeizuführen und erwärmte daher die Mischung von 1 Mol. Glycose[1]) und einem Ueberschuss von Anilin (5 Mol.) auf dem Oelbade nur bis zu völliger Lösung der Glycose (bei ca. 130°—135°). Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether behandelt, wodurch sich ein mehr oder weniger ins Braune gefärbter Niederschlag absetzte; letzterer wurde entweder unmittelbar aus heissem Alkohol umkrystallisirt oder aber zuerst mit kaltem Alkohol, der den grössten Theil der Farbstoffe extrahirt, gewaschen. In der Folge wurde bemerkt, dass es vortheilhafter ist, die Glycosen mit Anilin in alkoholischen Lösungen aufeinander wirken zu lassen, da dabei eine grössere Menge des Produktes bei vollkommenerer Reinheit desselben gewonnen wird. Man verfährt dabei wie folgt: auf 10 Grm. Dextrose werden 26 Grm. Anilin und 150 Ccm. 98 procent. Alkohol[2]) genommen, und die Mischung so lange gekocht, bis sich die Glycose vollständig löst. Die Hälfte der Flüssigkeit wird entweder abdestillirt oder abgedampft, wobei aus der übriggebliebenen das Anilid auskrystallisirt; zur Ausfällung desselben wird das 2—3fache Volumen Aether hinzugesetzt, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Menge des so erhaltenen Produktes beträgt gegen 80% der berechneten Menge, während bei einfachem Erhitzen mit Anilin kaum 50% gewonnen werden. Da sich die Galactose in Alkohol schwer löst, so ist es rathsam, bei der Bereitung von deren Anilid 90% Spiritus zu nehmen. Am schwersten geht die Darstellung von Lävulosanilid vor sich. Nach dem Behandeln der Lävulose mit Anilin, unmittelbar oder in einer alkoholischen Lösung, setzt sich durch Hinzufügen von

---

[1]) Von den zu meinen Untersuchungen gebrauchten Glycosen bereitete ich die Dextrose und Galactose nach Soxhlet's Methode (Dies. Journ. [2] 21, 244, 269), die Lävulose aus Inulin nach Kiliani's Anweisungen (Ber. 18, 3066.)

[2]) Kann durch Methylalkohol ersetzt werden. Schwächeren Alkohol, z. B. 94% braucht man weniger, ca. 100 Ccm., doch ist auch der Ertrag ein geringerer.

Aether eine braune, syrupartige Substanz und nur eine sehr geringe Menge des krystallinischen Anilids ab, welch' letzteres infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Alkohol von dem Syrup getrennt werden kann.

Eigenschaften der Glycosanilide. Alle von mir bereiteten Anilide sind krystallinische Substanzen. Was das Dextrosanilid betrifft, so gerinnt eine concentrirte Alkohollösung desselben durch Abkühlung zu einer gallertartigen Masse, die an gefällte Kieselsäure erinnert; bei langsamem Verdunsten schwacher Lösungen scheidet sich das Anilid in Häutchen oder dünnen Blättchen aus, die zu Boden fallen und sich in Bezug auf das polarisirte Licht als Aggregate von feinen, strahlenförmig gruppirten Nadeln erweisen. Nur ein einziges Mal ist es mir gelungen, bei der Fällung einer schwachen Alkohollösung mit Aether Dextrosanilid in Gestalt von einzelnen nadelförmigen Krystallen zu erhalten, die sich zu Sternchen gruppirt hatten. In dem Falle, dass sich Dextrosanilid als gallertartige Masse ausscheidet, hält es viel von der Mutterlauge zurück; enthält nun letztere Anilin, so muss der Niederschlag gut ausgewaschen und abgepresst werden, weil sich das Gemenge eines Anilids mit der Zeit bräunt und in eine weiche, harzige Masse verwandelt, aus der es beinahe unmöglich ist, ersteres wieder rein abzuscheiden.

Lävulosanilid scheidet sich bei Abkühlung seiner alkoholischen Lösung in Gestalt von kleinen, feinen Nadeln aus; durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man grössere Krystalle in Gestalt von mehr oder weniger gestreckten, rechteckigen Täfelchen. Galactosanilid giebt, aus alkoholischen Lösungen krystallisirt, entweder feine Nadeln oder längere und stärkere Krystalle, langgestreckte Prismen des triklinischen Systems, die sich oft sternförmig gruppiren.

Beim Erhitzen schmelzen alle Anilide bei ca. 147°, indem sie sich dabei unter Bräunung zersetzen; erkaltet erstarren sie zu einer braunen, glasartigen Masse. Dextrosanilid unterscheidet sich von den anderen dadurch, dass es sich schon bei 140°, also vor Erreichung des Schmelzpunktes, bräunt.

Wie aus den Analysen ersichtlich ist, haben alle Anilide dieselbe Zusammensetzung, die von Schiff für das von ihm dargestellte Glycosanilid bestimmt wurde.

	Gefunden für:			Berechnet für:
	Dextrosanilid	Lävulosanilid	Galactosanilid	$C_{12}H_{17}NO_4$
C	56,58	56,56	56,30	56,47
H	6,93	6,85	7,09	6,66
N	5,74	5,67	5,82	5,49

Die Glycosanilide lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Wasser wie auch in Alkohol, am wenigsten schwierig das Dextrosanilid. Die Lösungen reagiren neutral. Die Anilide verhalten sich in einigen Fällen wie die Glycosen; so z. B. reduciren sie die alkoholischen Lösungen der Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze und treten in die für die Glycosen charakteristische Wechselwirkung mit Pikrinsäure und Indigo; doch fordern dabei die Anilidlösungen eine viel längere Erwärmung, als die der Glycosen. Andererseits aber geben die Anilide nicht die Reaction auf Anilin mit Chlorkalk.

Das specifische Drehungsvermögen der Glycosanilide. Die Lösungen aller von mir dargestellten Anilide drehen die Polarisationsebene nach links. Zur Bestimmung der specifischen Drehung bediente ich mich der Lösungen derselben in Aethylalkohol von 90 Vol.-Proc. (spec. Gew. $d_1^{20} = 0{,}8294$) und in wasserfreiem Methylalkohol vom spec. Gew. $d_1^{20} = 0{,}7907$; wässrige Lösungen erwiesen sich als unzweckmässig, da sie, obgleich aus vollkommen reinen Präparaten bereitet, sich schnell trübten und eine gelbe Färbung annahmen, während die alkoholischen Lösungen längere Zeit unverändert blieben. Infolge der geringen Löslichkeit dieser Substanzen in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur — dies bezieht sich ebenfalls auf die wässrigen Lösungen — besassen selbst die gesättigten Lösungen nur eine geringe Concentration. Der Drehungswinkel wurde mittelst des Wild'schen Apparats bei einer Temperatur von 20°—23° bestimmt und zwar nach 10—20 Beobachtungen, wo der mittlere Fehler $\pm 0{,}02°$ nicht überstieg. Die Bestimmungen des spec. Gewichts wurden mittelst des Sprengel'schen

Pyknometers bei 20° ausgeführt, und die Dichtigkeit auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Lösungen in Aethylalkohol.

		p	d_4^{20}	α für 100 Mm.	α für 300 Mm.	$(\alpha)_D$
Dextrosanilid	1.	4,6965	0,8453	—	—5,25°	— 44,08°
	2.	3,2687	0,8407	—	—3,64°	— 44,15°
Lävulosanilid	1.	2,0159	0,8344	—3,12°	—	—185,5°
	2.	1,0437	0,8333	—1,69°	—	—194,3°
	3.	0,7119	0,8315	—	—3,82°	—215,7°
Galactosanilid	1.	2,2893	0,8366	—0,6°	—	— 31,33°
	2.	2,0989	0,8334	—	—1,65°	— 31,44°

Lösungen in Methylalkohol.

Dextrosanilid	1.	5,0289	0,8065	—1,96°	—	— 48,32°
	2.	3,3255	0,8055	—	—3,95°	— 49,15°
Lävulosanilid		1,4362	0,7970	—	—6,22°	—181,1°
Galactosanilid		1,6991	0,7997	—	—1,35°	— 38,12°

Diese Resultate erlauben folgende Schlüsse zu ziehen: 1. der Eintritt eines Anilinrestes in das Glycosemolekül hat bei der Dextrose und der Galactose die Verwandlung der Drehung von rechts nach links und bei der Lävulose die Verstärkung des Drehungsvermögen nach links zur Folge; 2. die Drehung des Lävulosanilids in einer äthylalkoholischen Lösung steht in einem umgekehrten Verhältniss zur Concentration der Lösung, d. h. verstärkt sich in demselben Maasse, als sich der Sättigungsgrad vermindert.

In den Aniliden der Dextrose und der Galactose besitzen wir die ersten Beispiele von Derivaten derselben (wenn man von den Glycosiden absieht), die ein diesen Glycosen entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.[1])

[1]) Eine Mittheilung über die Eigenschaften und das specifische Drehungsvermögen der Glycosanilide wurde von mir in einer Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 7. Mai 1887 gemacht. Dieselbe ist im Journal dieser Gesellschaft (19, 337) und im Moniteur scientifique (Septembre 1887, 1117) im Druck erschienen.

In letzterer Zeit ist noch ein analoger Fall bekannt geworden; Griess und Harrow haben nämlich gefunden, dass das von ihnen dargestellte Diglycodiamidobenzol die Polarisationsebene ebenfalls stark nach links dreht.[1])

Nach Schiff's Meinung findet bei der Bildung von Glycosanilid die Substitution eines Sauerstoffatoms durch einen Anilinrest statt, infolge dessen er dafür die Formel $C_6H_7\begin{cases}NC_6H_5\\(OH)_5\end{cases}$ giebt. Um mich von der Richtigkeit derselben zu überzeugen, suchte ich die Essig- und Benzoëäther der Glycosanilide darzustellen.

Wirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf die Glycosanilide. Die Vermischung von Anilid (ich bediente mich bei meinen Versuchen des Dextros- und Galactosanilids) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid hatte bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung zur Folge; beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich das Anilid, sowie das Salz und bildeten eine braune Flüssigkeit; beim Erkalten verwandelte sich letztere in eine feste Masse, die mit Wasser behandelt wurde, wobei ein brauner, dicker, in Alkohol und Aether löslicher Syrup zurückblieb. Diese Substanz enthielt Stickstoff und bestand wahrscheinlich aus dem Essigäther des Anilids, den ich jedoch nicht untersuchte, da ich von dessen Reinheit nicht überzeugt war.

Ein ähnliches Resultat gab das Acetylchlorid. Beim Vermischen des Galactosanilids mit Acetylchlorid beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Wechselwirkung mit Entwicklung von einer grossen Menge Chlorwasserstoff; das Anilid löst sich, indem es eine dicke, schwarze Flüssigkeit bildet. Wenn man das Anilid in kleinen Portionen in das mit Schnee abgekühlte Acetylchlorid einträgt, so findet keine Wirkung statt, und das Anilid löst sich nicht; bei höherer Temperatur aber geht eine lebhafte Wechselwirkung vor sich. Das Produkt derselben war ein dicker, schwarzer Syrup, aus welchem durch Aether nur eine geringe Menge

[1]) Ber. 20, 2207.

einer Substanz extrahirt wurde, die sich als dunkle, glasartige Masse ausschied. Bei der Behandlung mit Wasser löste sich ein Theil des Syrups, während ein schwarzes Harz zurückblieb. Dies alles bewies, dass es kein homogenes Produkt war, weshalb ich es auch nicht weiter untersuchte.

Wirkung von Benzoylchlorid auf die Glycosanilide. Da ich den Essigäther nicht erhalten hatte, so hoffte ich durch Behandlung der Anilide mit Benzoylchlorid nach Baumann's Anweisung[1]) bessere Resultate zu erreichen. 7 Grm. Dextrosanilid wurden in 210 Ccm. 10proc. Aetznatron gelöst und zur Flüssigkeit 30 Ccm. Benzoylchlorid gethan. Beim Schütteln trübte sich das Oel und ging in eine weisse, teigartige Masse über, wobei die Flüssigkeit ein wenig erwärmt wurde. Nachdem der Geruch des Benzoylchlorids geschwunden war, wurde die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag in Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der braunen alkoholischen Lösung schied sich eine krystallinische Substanz aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde; aus letzterem schieden sich nadelförmige Krystalle mit stark fettigem Glanze aus. Diese Substanz erleidet durch Kochen mit einer Aetznatronlösung oder starker Salzsäure keine Veränderung und reducirt auch nicht die Fehling'sche Lösung. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 160°—161° ohne zu sublimiren und erstarrt zu einer strahlenförmigen, krystallinischen Masse. Dieser Eigenschaft zufolge erwies sich diese Substanz als Benzanilid, was sich durch die Stickstoffbestimmung auch bestätigte.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5CONC_6H_5H$:
N	7,05	7,11.

Folglich zerfällt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das Dextrosanilid in Dextrose und Anilin, und findet die Zersetzung wahrscheinlich bis zu Ende statt. Bei einem Versuche gaben 7 Grm. Dextrosanilid 5 Grm. Benzanilid; der Uebergang des ganzen Anilins in Benzanilid sollte 5,4 Grm. des letzteren geben. — Mit Galactosanilid geht die Wechselwirkung ganz auf dieselbe Weise vor sich.

[1]) Ber. 19, 3218.

Das Studium der Zersetzungen der Glycosanilide war insofern von Interesse, als es zu besserer Kenntniss des chemischen Charakters der Glycosen führen konnte, deshalb untersuchte ich näher das Verhalten dieser Substanzen zu solchen Agentien, deren Wirkung auf die Glycosen schon bekannt war.

Wirkung von Brom auf die Glycosanilide. Die Anilide aller drei Glycosen verhalten sich zu Brom gleichartig, indem sie in Glycose und Tribromanilin zerfallen.

Diese Reaction wurde folgendermassen ausgeführt: zur wässrigen Lösung der Anilide (von 2,3% Concentration), welche durch Eis abgekühlt worden war, wurde Brom gefügt, welches sogleich die Bildung eines voluminösen, grauen Niederschlags hervorrief; Brom wurde so lange zugegossen, bis sich die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss desselben färbte, worauf die abfiltrirte Lösung mit Silberoxyd und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, wobei sich sehr wenig Silbersulfid bildete. Nach dem Verdampfen der Lösungen aus Dextros- und Galactosanilid blieb eine gelbe krystallische Masse zurück, während die Lösung aus Lävulosanilid einen gelben Syrup zurückliess. Die Untersuchung dieser Produkte zeigte, dass dieselben aus Glycosen mit Beimengung einer sehr geringen Quantität syrupartiger Substanzen bestehen, welch' letztere sauer reagiren und wahrscheinlich infolge der Wirkung von Brom oder Silberoxyd auf die Glycosen entstehen. Am leichtesten lies sich die Galactose reinigen; zu diesem Zwecke wurde die krystallinische Masse zuerst mit absolutem Alkohol behandelt, und der Rest aus 80proc. Alkohol umkrystallisirt. Dass dies wirklich Galactose war, bewiesen die Analyse und die Untersuchung des Drehungsvermögens derselben.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:
C	39,54	40,0
H	6,88	6,66.

0,978 Grm. der Substanz, die in 50 Ccm. Wasser gelöst waren, wurden sogleich nach dem Lösen mittelst des Wild'schen Apparats in einer 200 Mm. langen Röhre bei 20° untersucht, wobei $\alpha_D = +4,21°$ gefunden, was der Berechnung nach $(\alpha)_D = 107,6°$ giebt. Die Untersuchung derselben Lösung nach 4tägigem Stehen ergab: $\alpha_D = +3,10°$

und $(\alpha)_D = 79{,}24°$, folglich zeigte diese Lösung die für Galactose charakteristische Birotation. Wenn man nach der Meissl'schen Formel[1]) die specifische Drehung einer Galactoselösung mit dem Sättigungsgrade 1,956 berechnet, so findet man $(\alpha)_D = 79{,}55°$, eine Zahl, die mit der gefundenen übereinstimmt.

Die Untersuchung der in Wasser unlöslichen Substanz zeigte, dass sich aus allen Aniliden eine und dieselbe Substanz bildet, die in Alkohol und Aether löslich ist, am besten aber durch Krystallisiren aus Benzol gereinigt wird, wobei sie sich in farblosen, krystallinischen Blättchen abscheidet. Sie schmilzt bei 119°—120° und sublimirt bei höherer Temperatur ohne sich zu zersetzen. Versuche weisen in derselben die Gegenwart von Stickstoff und Brom nach; die Bestimmung des letzteren gab folgendes Resultat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2Br_3NH_2$:
Br	72,66	72,72.

Die physikalischen Eigenschaften sowohl als die Analyse zeigen also, dass diese Verbindung nichts anderes als gewöhnliches oder symmetrisches Tribromanilin ist.

Wirkung von Salpetersäure auf die Glycosanilide. Salpetersäure bewirkt das Zerfallen der Anilide in Glycosen und Anilin, welche oxydirt werden. Zum Versuch bediente ich mich der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, indem ich 12 Ccm. auf 1 Grm. des Anilids nahm. Die Anilide lösen sich in Salpetersäure und geben eine gelbe Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade schnell bräunt und bald eine schwarze, harzige Masse absetzt.[2]) Nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, tritt energische Oxydation unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein, wonach die Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne verdampft werden kann.

Das Oxydationsprodukt des Dextrosanilids war eine weiche Masse von ziegelrother Farbe. Es wurde mit Aether, der die rothe, harzige, stickstoffhaltige Substanz auszog, behandelt, darauf mit Wasser gekocht, was eine gelbe Flüssig-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 100.

[2]) Ein Gleiches findet bei der Behandlung reinen Anilins mit Salpetersäure statt.

keit und, als Rest, ein schwarzes Harz gab. Bei der Behandlung der wässrigen Lösung verfuhr ich nach Tiemann's und Haarmann's Anweisungen[1]); die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei sich eine bedeutende Menge oxalsauren Kalks ausschied, durch Kohle entfärbt und verdampft, was die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags zur Folge hatte; zuweilen jedoch setzten sich nach dieser Procedur noch keine Krystalle ab, und es wurde zur Reinigung mittelst Fällung der concentrirten Lösung durch Alkohol geschritten, und der ausgeschiedene Niederschlag wie oben behandelt. Der krystallinische Niederschlag des Calciumsalzes ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes zeigt, dass es zuckersaures Calcium ist.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8O_8Ca+H_2O$:
Ca	15,41	15,03.

Zur Abscheidung der Säure wurde das Salz mit der nöthigen Menge Oxalsäure behandelt; nach dem Abdampfen der Lösung blieb die Säure als gelbe, unkrystallinische Masse zurück. Was die Quantität der gebildeten Zuckersäure betrifft, so erhielt ich aus 10 Grm. Anilid ungefähr 1 Grm. reines Calciumsalz.

Die Reaction mit Lävulosanilid geht ebenso, wie diejenige mit Dextrosanilid vor sich. Bei der Neutralisation der wässrigen Lösung der Säuren mit Calciumcarbonat scheidet sich sehr viel oxalsaures Salz aus; die Natur der löslichen Calciumsalze zu untersuchen, ist mir wegen Mangels an Material nicht gelungen.

Aus Galactosanilid scheidet sich zugleich mit der schwarzen harzigen Masse ein brauner, krystallinischer Niederschlag von Schleimsäure aus. Zur Abscheidung derselben wurde das Reactionsprodukt nach dem Verdampfen der Salpetersäure mit Aether und später mit kaltem Wasser und die zurückgebliebene Substanz zur Trennung von Harz mit Salmiakgeist behandelt. Die dunkelrothe Lösung des Ammoniaksalzes schied nach dem Verdampfen die Krystalle

[1]) Ber. 19, 1257.

desselben aus, die abgepresst und in Wasser gelöst wurden; Hinzufügen von Salzsäure zu dieser Lösung bewirkte die Abscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlags von Schleimsäure, der bei 100° getrocknet und dann gewogen wurde. 8 Grm. Galactosanilid hatten 3,09 Grm. Schleimsäure gegeben, was sich zur Galactose wie 54,8% verhält. Nach Kent's und Tollens' Untersuchungen [1]) giebt reine Galactose ungefähr 78% Schleimsäure; bei meinen Versuchen war die Ausscheidung der letzteren mit grossen Verlusten verbunden. Um mich zu überzeugen, dass ich es wirklich mit Schleimsäure zu thun hatte, analysirte ich deren Barytsalz. Zwei Proben von Salzen verschiedener Bereitung, die bei 100° getrocknet worden waren, wobei das Gewicht nicht verändert wird, gaben folgende Resultate:

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_8O_6Ba+$	
	1.	2.	H_2O	$1^1/_2H_2O$
Ba	37,68	37,61	37,74	36,82.

Obgleich nach Hagen's Untersuchungen [2]) schleimsaures Baryum mit $1^1/_2H_2O$ krystallisirt, gaben meine Analysen ein der Formel mit einem Molekül Wasser näher kommendes Resultat.

Wirkung von Basen auf die Glycosanilide. Wie bekannt, werden die Glycosen leicht durch die Lösungen der Alkalien, sowie Baryum- und Calciumhydroxyde zersetzt; die Wirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und giebt sich durch starke Bräunung der Flüssigkeit kund. Die Glycosanilide verhalten sich zu den Basen etwas anders: beim Erwärmen eines Anilids mit einer schwachen Alkalilösung färbt sich die Flüssigkeit nur gelb; übergiesst man das Anilid (zu den Versuchen wurden Dextros- und Galactosanilid genommen) mit einer starken Alkalilösung, so beginnt sich dasselbe zu lösen, aber die Flüssigkeit ist von gelber Farbe und trübe, und bald scheidet sich an der Oberfläche eine Schicht gelben Oels ab. Wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so nimmt die

[1]) Ann. Chem. 227, 227.
[2]) Pogg. Ann. 71, 539.

untere wässrige Schicht eine dunkelrothe, das Oel aber eine fast schwarze Färbung an; dieselben Veränderungen finden schneller beim Erwärmen statt. Wenn man die wässrige Lösung lange Zeit erwärmt, so nimmt sie eine immer dunklere Färbung an und hört zugleich auf, mit der Fehling'schen Lösung zu reagiren, während sie bei gewöhnlicher Temperatur die Fähigkeit, in einer alkalischen Lösung Kupferoxyd zu reduciren, sehr lange bewahrt. Das sich abscheidende Oel ist Anilin, wovon ich mich auf Grund von dessen Wirkung auf Chlorkalk, $Cr_2K_2O_7$ und Schwefelsäure überzeugte und was auch die Eigenschaften des Chlorhydrats bewiesen, welches sich in Gestalt von grossen krystallinischen Blättern abschied. So zerfallen also die Anilide unter der Wirkung der Alkalien in Anilin und Glycose; dabei erleidet letztere Veränderungen, deren Natur zu ermitteln mir bis jetzt nicht gelungen ist. Bei der Zersetzung der Glycosen durch Alkalien bildet sich Milchsäure, während sie bei gewöhnlicher Temperatur bei den Aniliden die Bildung einer solchen nicht veranlassen; arbeitet man dagegen bei erhöhter Temperatur, so entsteht Milchsäure. Dieselbe wurde mit Aether ausgezogen und in das Zinksalz übergeführt, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_3)_2Zn+3H_2O$:
Zn	21,01	21.88.

Die Milchsäure ist wahrscheinlich das Produkt einer weiteren Zersetzung derjenigen Substanzen, die sich aus dem Anilid unter Wirkung von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur bilden; ich habe es versucht, diese Substanzen abzusondern, habe aber noch kein bestimmtes Resultat erreicht und fahre daher fort in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

Ausser der Wirkung der Alkalien untersuchte ich auch die Zersetzung der Anilide durch Calcium- und Baryumhydroxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur bringen Baryt- und Kalkwasser bei den Aniliden keine merkliche Veränderung hervor; beim Erwärmen giebt sich die Wirkung dadurch kund, dass die Flüssigkeit eine gelbe Färbung annimmt, die später in eine dunkelrothe übergeht, zugleich riecht dieselbe

stark nach Anilin, und eine stickstoffhaltige Substanz in Gestalt eines schwarzen Pulvers fällt nieder. Von den bei dieser Reaction entstandenen Substanzen gelang es mir nur Milchsäure abzuscheiden.

Wirkung von Salzsäure auf Dextrosanilid. Eine charakterische Reaction für die Glycosen besteht in der Zersetzung derselben durch Schwefel- oder Salzsäure unter Bildung von Lävulinsäure. Beim Erwärmen von Dextrosanilid mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann braun und setzt zuletzt einen schwarzen Niederschlag ab. Mit dem Erwärmen wurde so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit kein Kupferoxyd mehr reducirte; darauf wurde aus derselben mittelst Aethers die Lävulinsäure ausgezogen, und letztere in Gestalt ihres Zinksalzes gereinigt; aus diesem wurde das Silbersalz, welches sich in Form von nadelförmigen Krystallen ausschied, bereitet; nach dem Kochen mit Kohle krystallisirte es in sechseckigen Täfelchen. So konnte man schon aus der Form der Krystalle schliessen, dass es ein Salz der Lävulinsäure war, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$:
Ag 48,86	48,43.

Folglich zerfällt Dextrosanilid unter dem Einfluss von Salzsäure in Glycose und Anilin. Das Chlorhydrat des Anilins war jedoch in der Lösung nicht vorhanden, denn es konnte weder direct, durch Krystallisation, noch in Gestalt von Chlorplatinat ausgeschieden werden. Die Untersuchung des schwarzen Niederschlags zeigte, dass er Stickstoff enthält, deshalb kann man annehmen, dass sich bei der Spaltung des Dextrosanilids die Anilingruppe zugleich mit den Huminsubstanzen ausscheidet.

Alle diese angeführten Thatsachen erlauben den allgemeinen Schluss zu ziehen, dass sich bei den gemachten Versuchen die Glycosanilide in Anilin und Glycose spalten, welch letztere in schon bekannter Richtung weitere Veränderungen erfährt.

Der entschiedene Einfluss des Eintritts von Anilin in das Glycosemolekül auf dessen optische Thätigkeit drängte die Frage auf, ob eine ähnliche Wirkung sich auch bei den Verbindungen des Anilins mit anderen Zuckerarten kundgiebt, ferner, welchen Einfluss der Eintritt des dem Anilin analogen Toluidin in ein Glycosemolekül zeigt. Zur Beantwortung der letzteren untersuchte ich das Drehungsvermögen des Lactosanilids einerseits und der Glycostoluide andererseits.

II. Wirkung des Anilins auf Milchzucker.

Sachsse's Untersuchungen hatten gezeigt[1]), dass unter gewissen Umständen, die er nicht näher erklärte, die Wirkung des Anilins auf Milchzucker die Bildung von zwei verschiedenen Substanzen veranlasse, deren Entstehung er durch folgende Gleichungen erklärt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_7N = C_{18}H_{27}NO_{10} + H_2O.$$

$$2\,C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_7N = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O.$$

Wenn die erste dieser Verbindungen als eine den Glycosaniliden analoge erscheint, so ist die Bildung der zweiten schwer zu erklären.

Zur Darstellung des Lactosanilids bediente ich mich einer alkoholischen Lösung. Probeversuche hatten gezeigt, dass sich Milchzucker sehr schwer in alkoholischem Anilin löse; deshalb gebrauchte ich 90proc. Alkohol; das Resultat aber blieb ein unbestimmtes, da sich einmal aus der alkoholischen Lösung eine stickstoffhaltige Substanz, ein anderesmal unveränderter Milchzucker ausschied. Da nahm ich wasserfreien Milchzucker[2]), der sich nach langem Kochen mit Anilin und 90proc. Spiritus löste. Die Behandlung mit Aether hatte die Fällung nadelförmiger, zu Sternchen gruppirter Krystalle zur Folge. Aus Spiritus umkrystallisirt, wurde die über Schwefelsäure entwässerte Substanz analysirt.

---

[1]) Ber. 4, 834.

[2]) Schmöger, Ber. 13, 1915: Erdmann, das. 13, 2180.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{16}H_{27}NO_{10}$	$C_{30}H_{49}NO_{21}$
C	48,45	51,79	47,45
H	6,50	6,47	6,45.

Folglich steht ihrer Zusammensetzung nach diese Verbindung näher der zweiten von Sachsse erhaltenen, doch brachte der Umstand, dass der Milchzucker zuweilen mit Anilin nicht reagirte, auf den Gedanken, die analysirte Substanz könne ein Gemenge von Lactosanilid und Milchzucker sein. Um den Zweifel zu heben, nahm ich zum Versuch eine Lösung von Anilin in 96proc. Alkohol und kochte sie mit Milchzucker, indem ich einige Mal die heisse Lösung abgoss und sie durch frische ersetzte. Nachdem die Flüssigkeit concentrirt worden war, wurde sie mit Aether behandelt und der Niederschlag aus 96proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei sich nadelförmige Krystalle ausschieden, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurden.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{27}NO_{10}$:
C	50,41	51,79
H	7,04	6,47
N	3,48	3,35.

Diese Substanz nähert sich schon mehr seiner Zusammensetzung nach dem Lactosanilid. Um zu bestimmen, ob dieselbe Krystallwasser enthalte, trocknete ich sie bei 105°, wobei sie 1,2% am Gewicht verlor. Nach dem Trocknen wurde sie wieder analysirt.

	Gefunden:
C	49,35
H	7,20.

Diese Analyse zeigt, dass sich beim Erhitzen kein Wasser ausgeschieden hatte. Die angeführten Thatsachen weisen meiner Meinung nach darauf hin, dass die von mir erhaltene Substanz ein Gemenge von Lactosanilid und Milchzucker war, und dass auch die Verbindung, welchen Sachsse die Formel $C_{30}H_{49}NO_{21}$ giebt, nichts anders geworden ist. Ich stand davon ab, Lactosanilid ganz rein darzustellen, da zu dem Zwecke, den ich verfolgte, der Vergleich von dessen Drehungsvermögen mit demjenigen der Glycosanilide auch das Präparat, welches ich besass, dienen konnte.

Die eben beschriebene Substanz ist in 96proc. Alkohol selbst unter Erwärmen sehr schwer löslich; in heissem 90proc. Alkohol löst es sich leichter und ziemlich leicht in kaltem Wasser, weshalb ich zur Bestimmung der specifischen Drehung eine wässrige Lösung nahm. Der Versuch wurde mittelst des Laurent'schen Apparates in einem 200 Mm. langen Rohr ausgeführt und gab folgendes Resultat:

p	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$
5,2286	1,0173	$-1,51^\circ$	$-14,19^\circ$.

Wie ersichtlich, verwandelt der in ein Molekül Milchzucker eintretende Anilinrest die Rechtsdrehung in eine linke.

Die dem Milchzucker analoge Maltose verbindet sich gleichfalls mit Anilin. Beim Erwärmen in einer Anilinlösung in 99proc. Alkohol löst sich Maltose ziemlich leicht; durch Zugiessen von Aether scheidet sich aus der Lösung ein farbloser Syrup ab, der sich beim Trocknen in eine glasartige Masse verwandelt. Diese Substanz enthält Stickstoff, schmeckt gleich den Glycosaniliden bitter und besteht wahrscheinlich aus Maltosanilid. Da ich nur geringe Menge Maltose besass und von deren Reinheit nicht überzeugt war, so untersuchte ich die erhaltene Substanz nicht weiter, zumal da auch die Eigenschaften des ausgeschiedenen Anilids die Reinheit desselben nicht garantirten.

Saccharose reagirt, nach Schiff's Untersuchungen[1]), mit Anilin nur bei so hoher Temperatur, bei der sie sich selbst zersetzt. Ich habe gleichfalls die Ueberzeugung gewonnen, dass diese beiden Körper beim Erhitzen bis 140° —150° nicht in Wechselwirkung treten, und dass auch eine alkoholische Anilinlösung keine Reaction hervorruft.

Es erweist sich also, dass von den Zuckerarten mit Anilin nur diejenigen reagiren, die denselben Charakter, wie die Glycosen, nämlich die Fähigkeit besitzen, sich unter dem Einfluss alkalischer Lösungen von Metalloxyden zu oxydiren.

[1]) Ber. 4, 908.

III. Glycosetoluide.

Schiff hat gezeigt[1]), dass Dextrose sich mit Toluidin verbindet, indem sie eine dem Dextrosanilid ähnliche Substanz bildet. Zu den Versuchen, die ich unternahm, hatte ich drei Glycosen und zwei Toluidine (Para- und Ortho-) genommen, bis jetzt aber vermochte ich nur die Verbindungen von Dextrose und Galactose mit Paratoluidin rein darzustellen und zu untersuchen.

Dextroseparatoluid wurde durch Erwärmen von Dextrose mit einer Lösung von Paratoluidin in 99 proc. Alkohol bereitet, wobei auf 10 Grm. der ersteren 20 Grm. Toluidin und 150 Ccm. Alkohol genommen wurden. Nachdem sich die Dextrose gelöst hatte, wurde der grösste Theil des Alkohols entfernt, und zum Rest 2—3 Volume Aether gesetzt, wobei sich ein Syrup ausschied, welcher sich bald in eine dicke Masse von krystallinischer Structur verwandelte. Dextrosetoluid krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in Gestalt von dünnen gestreckten Blättchen, die sich manchmal sternförmig gruppiren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Substanz analysirt.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{12}O_5NC_7H_7$:
C	55,92	55,86	58,00
H	7,31	7,54	7,06
N	5,36	—	5,20

Die Analysen zeigen, dass diese Substanz der Formel des Glycosetoluids nicht entspricht; an deren Reinheit zu zweifeln, war kein Grund vorhanden, da sie aus reinen Präparaten bereitet worden war und sich in Gestalt von farblosen, gut geformten Krystallen ausgeschieden hatte. Am natürlichsten erschien die Voraussetzung, dass Dextrosetoluid mit Wasser krystallisirt, und entspricht die Formel

$$C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$$

auch wirklich den gefundenen Zahlen.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$:
C	56,11
H	7,19
N	5,04

[1]) Ann. Chem. **140**, 123.

Da zur Ausscheidung des Wassers Hitze nicht angewandt werden konnte, so versuchte ich dasselbe dadurch zu erreichen, dass ich die Substanz einige Tage lang unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen liess; die Analyse zeigte jedoch, dass die Zusammensetzung der Substanz dieselbe geblieben war.

	Gefunden:
C	56,01
H	7,47.

Dextrosetoluid verändert sich beim Erhitzen sehr leicht, bei 80° bräunt es sich und bei 100° schmilzt es zu einer rothgelben Flüssigkeit. Zur Ausscheidung des Krystallwassers versuchte ich die Substanz im Luftbade bei 60°—70° zu erhitzen; aber sie bräunte sich dabei, was auf Zersetzung deutete, und verlor am Gewicht 5,11% (in der Verbindung $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$ sind 3,23% H_2O enthalten). Obgleich es mir auf diese Weise nicht gelungen ist, in dem von mir dargestellten Dextrosetoluid einen Krystallwassergehalt nachzuweisen, so werden doch die Resultate der Analysen am besten durch dessen Gegenwart erklärt.

Bei der Bestimmung der specifischen Drehung des Dextrosetoluids gebrauchte ich dieselben Lösungsmittel, wie bei den Glycosaniliden, d. h. 90 proc. Spiritus und wasserfreien Methylalkohol. Die Bestimmung des Drehungswinkels geschah mit dem Laurent'schen Apparat bei 22°—26°. Alle Lösungen drehten nach links; die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

		p	d^{20}_4	α für 100 Mm.	α für 200 Mm.	$(\alpha)_D$
Aethylalkohol		6,6576	0,8513	—2,2°	—	—38,80°
Methylalkohol	1.	7,8786	0,8243	—2,85°	—	—43,68°
	2.	4,0816	0,8061	—1,4°	—	—42,55°
	3.	2,6131	0,8007	—	—1,6°	—38,29°

Gleich dem Anilid dreht also auch das Dextroseparatoluid die Polarisationsebene nach links, wobei indessen in Lösungen in Methylalkohol mit der Verringerung der Concentration sich auch die specifische Drehung verringert.

Von den anderen Eigenschaften des Dextroseparatoluids kann ich seinen bitteren Geschmack und die Fähigkeit erwähnen, Kupferoxyd in einer alkalischen Lösung zu reduciren.

Galactoseparatoluid wurde, wie Dextroseparatoluid, durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Paratoluidin auf Galactose bereitet; da sich letztere in starkem Alkohol sehr schwer löst, so nahm ich 90proc. Spiritus: 100 Ccm. auf 10 Grm. Galactose und 20 Grm. Toluidin. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit nadelförmige Krystalle des Toluids aus, deren Menge durch den Zusatz von Aether sich vergrösserte. Die Substanz wurde aus 90proc. Spiritus, in welchem sie sich auch beim Kochen sehr schwer löst, umkrystallisirt; über Schwefelsäure getrocknet, wurde sie analysirt, da Proben gezeigt hatten; dass sie bei 100° weder am Aussehn noch am Gewicht einbüsst.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{13}O_5NC_7H_7$:
C	58,01	58,00
H	7,31	7,06
N	5,55	5,20.

Beim Erhitzen über 130° fängt das Galactosetoluid an, sich zu bräunen, und bei 139° schmilzt es, wobei Zersetzung stattfindet.

Wegen der geringen Löslichkeit in 90proc. Alkohol konnte die Bestimmung der specifischen Drehung in diesem Lösungsmittel nicht stattfinden. Zur Vergleichung mit dem für eine Lösung in Methylalkohol erhaltenen Resultate (1) untersuchte ich eine Lösung von Galactosetoluid in 50proc. Spiritus, doch konnte diese Beobachtung (2) infolge des sehr unbedeutenden Drehungswinkels keine genaue sein.

	p	d^{20}_4	α für 300 Mm.	α für 200 Mm.	$(\alpha)_D$
1.	0,6167	0,7952	−0,5°	—	−88,99°
2.	0,9832	0,9316	—	−0,2°	−10,91°

Das Galactoseparatoluid dreht also gleich den Glycosaniliden und dem Dextrosetoluid die Polarisationsebene nach links.

Die Versuche, Lävuloseparatoluid darzustellen, zeigten, dass es noch schwerer, als Galactoseanilid, gewonnen wird. Die Lävulose löst sich in einer alkoholischen Lösung von Paratoluidin; aus dieser Lösung scheidet Aether einen braunen Syrup und eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, und habe ich bis jetzt von letzterer keine genügende Menge erhalten, um sie prüfen zu können.

Die Versuche, Verbindungen von Dextrose und Galactose mit Orthotoluidin zu erhalten, misslangen vollständig. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung des letzteren löst sich Dextrose leicht, doch bräunt sich die Flüssigkeit stark, was bei der Reaction mit Anilin und Paratoluidin nicht vorkommt. Nach dem Abdampfen des grössten Theils des Alkohols rief Aether die Ausscheidung eines zu einer braunen, amorphen Masse erstarrenden Syrups hervor; krystallinisches Orthotoluid zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Dies alles gilt auch von der Galactose.

IV. Constitution der Glycosanilide.

Der Eintritt der Reste aromatischer Amine (des Anilins, Toluidins, Diamidobenzols) in ein Molekül der Zuckerarten übt einen sehr starken Einfluss auf deren optische Thätigkeit aus, indem er die Rechtsdrehung der Dextrose, Galactose und des Milchzuckers in eine linke verwandelt und die linke der Lävulose verstärkt. Ihrer optischen Thätigkeit nach unterscheiden sich diese Verbindungen scharf von den anderen Derivaten der Glycosen (Aether, Cyanhydrin), die alle nach rechts drehen, und nähern sich den Glycosiden, von denen alle diejenigen, die unstreitig als Derivate der Glycosen angesehen werden können, die Polarisationsebene nach links drehen; es ist daher interessant, den Grund einer solchen Analogie zwischen den Glycosaniliden (und Toluiden) und den Glycosiden zu ermitteln.

Da die Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene, welche von flüssigen oder in Lösung befindlichen organischen Substanzen ausgeübt wird, durch eine Eigenthümlichkeit der Moleküle dieser Körper, deren chemische Structur bedingt wird, so muss man die Erklärung obiger Analogie in einer

analogen chemischen Constitution jener Substanzen suchen. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als erkläre sich diese Analogie des Drehungsvermögens dadurch, dass die Anilide, wie auch die Glycoside, Verbindungen von Glycosen mit aromatischen Substanzen sind. Dem widerspricht jedoch der Umstand, dass wir eine solche Verbindung, Phenolglycosid[1]), kennen, welche nach rechts dreht.

Um zu erfahren, wie sich in dieser Hinsicht andere Verbindungen der Glycosen mit aromatischen Substanzen verhalten, untersuchte ich das Drehungsvermögen der Benzoëäther der Dextrose und Galactose. Zur Bereitung derselben folgte ich Baumann's Anweisungen. Dabei erhält man ein Gemenge von Aethern; da ich aber nur die Bestimmung der Drehungsrichtung im Auge hatte, so bediente ich mich des Rohprodukts, das ich in einer Lösung in Methylalkohol untersuchte. Die Resultate zeigten, dass die Aether der Dextrose, wie auch der Galactose, nach rechts drehen.

Wenn nun also die Zusammensetzung der genannten Verbindungen für die Eigenthümlichkeit ihrer optischen Thätigkeit keine Erklärung giebt, so muss letztere vielleicht in deren chemischer Structur gesucht werden. Was die Glycoside anbetrifft, so sind in dieser Hinsicht nur einige Glieder dieser Gruppe untersucht worden, unter anderen Salicin und dessen Derivate. Die Synthese des Helicins[2]) und die gegenseitigen Umwandlungen des Salicins und Helicins[3]) zeigen, dass in diesen Verbindungen die aromatische Gruppe den Wasserstoff desjenigen Hydroxyls der Glycosen ersetzt, welcher bei der Einwirkung von Acetylchlorid durch Chlor ersetzt wird.

Was die Structur der Anilide (und der ihnen analogen Toluide) der Glycosen anbetrifft, so gab ihnen, wie schon erwähnt, Schiff die Formel $C_6H_7\begin{cases}NC_6H_5\\(OH)_5\end{cases}$, wobei er einmal die Structur der Glycosen, in denen man eine Aldehyd-

[1]) Compt. rend. 89, 356.

[2]) Michael, Compt. rend. 89, 357.

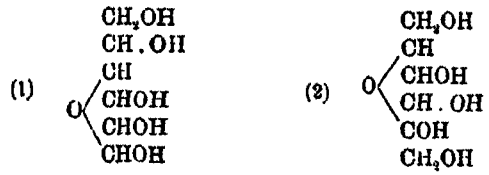
[3]) Piria, Ann. chim. [3] 14, 257. Lissenko, Z. Ch. 1864. S. 577. Schiff, Ann. Chem. 154, 26.

gruppe voraussetzte, sodann die analoge Wirkung des Anilins auf die Glycosen und Aldehyde berücksichtigte. Allein die von Schiff[1]), Baeyer[2]) und Fittig[3]) entwickelte Ansicht hat gegenwärtig nicht mehr die Bedeutung, die sie früher besass, da sie mit einigen Thatsachen im Widerspruch steht. Zincke[4]) hatte dann auf die Analogie derselben mit einigen Ketonalkoholen, z. B. dem Benzoylcarbinol, hingewiesen und den Glycosen dem entsprechende Formeln gegeben; doch haben Kiliani's Untersuchungen[5]) diese Ansicht vollständig widerlegt. Andererseits wurde von Tollens[6]) ausgesprochen, dass sich der Sauerstoff in den Glycosen in demselben Zustande befinde, wie im Aethylenoxyd und den ihm analogen Verbindungen. In der Weise, wie diese Meinung formulirt worden war, erschien sie wenig begründet; allein, wenn man einige Thatsachen, die schon nach dem Tollens'schen Bericht bekannt geworden sind, in Betracht zieht, so kommt man leicht zu dem Schluss, dass die dieser Meinung zu Grunde liegende Idee besser als andere zur Erklärung des chemischen Charakters der Glycosen Anwendung finden kann.

Tollens erklärt die Unfähigkeit der Glycosen, sich mit Wasser und Salzsäure zu verbinden, wie das auch mit anderen Oxyden der Fall ist, durch die Gegenwart von Hydroxylen; doch ist eine solche Deutung schwer zu verstehen. Stellt man sich jedoch vor, dass die Glycosen eine den Lactonen analoge Structur besitzen, nämlich einen Kern von 4 Atomen Kohlenstoff enthalten, die durch ein Atom Sauerstoff verbunden sind, so wird die Inactivität derselben in Bezug auf jene Reagentien verständlich, und ist die Möglichkeit der Bildung solcher lactonähnlichen Verbindungen aus Substanzen die kein Carboxyl enthalten, durch Lippe's Untersuchungen[7]) nachgewiesen worden. Während sich die

[1]) Ann. Chem. **140**, 123.
[2]) Ber. **3**, 67.
[3]) Ueber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate, 1871.
[4]) Ber. **18**, 635. Ann. Chem. **216**, 317.
[5]) Ber. **18**, 3066; **19**, 221, 767 u. 1128.
[6]) Das. **16**, 922. [7]) Das. **18**, 3275.

Glycosen zu Wasser und Salzsäure indifferent verhalten (obgleich sie sich durch anhaltende Wirkung der Säure auch verändern, gleich dem Lippe'schen Hexylenglycol, welches sich mit Chlorwasserstoff verbindet), reagiren sie leicht mit den Alkalien, indem sie wahrscheinlich durch aufeinander folgende Hydratation und Dehydratation in ein Aldehyd oder Keton übergehen; da sich auch die Lactone durch Einwirkung der Alkalien leicht zersetzen, so kann in obiger Eigenschaft der Glycosen vielleicht eine Bestätigung ihres lactonartigen Charakters gesehen werden. Es erklären folgende, der Dextrose (1) und Lävulose (2) von Tollens gegebene Formeln genügend deren Verhalten bei der Oxydation und Reduction.



Durch die Annahme einer Lactongruppirung im Molekül der Glycose wird eine Eigenthümlichkeit ihres chemischen Charakters verständlich, die bei einer anderen Structur der Glycosen unerklärlich ist. Von den Hydroxylen der Glycosen muss das eine, mit einem Kohlenstoffatom verbundene, welch' letzteres ausserdem mit dem Sauerstoff verbunden ist, einen von den vier anderen ganz verschiedenen Charakter besitzen, der sich mehr dem sauren als dem alkoholischen Hydroxyl nähert. Untersuchungen deuten auch wirklich auf diese Eigenthümlichkeit eines Hydroxyls hin, die sich dadurch kund giebt, dass es bei der Wirkung der Chloranhydride von Essig- und Schwefelsäure durch Chlor ersetzt wird und dass kein Austausch von dessen Wasserstoff gegen Säureradicale stattfindet. So lange man die Dextrose als ein Aldehyd betrachtete, konnte man annehmen, dass die Eigenthümlichkeit dieses Hydroxyls durch die Nähe der Aldehydgruppe bedingt werde, und wurde eine solche Meinung von Claesson[1]) auch ausgesprochen. Allein in der

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 31.

Lävulose sind, wenn man die Ketonformel annimmt, dem Carbonyl zwei Hydroxyle benachbart; man konnte daher glauben, dass sie sich beide von den übrigen unterscheiden würden; doch verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und bildet eine der Acetochlorglycose entsprechende Verbindung.

Die Eigenthümlichkeit des einen Hydroxyls der Glycosen war schon lange von Schiff[1]) bemerkt worden, obgleich er das in der primären Gruppe $CH_2(OH)$ befindliche, vom Aldehyd also am entferntesten liegende als das Hydroxyl ansah, welches sich von den übrigen unterscheidet. Ausserdem wies Schiff auch noch darauf hin, dass von den vier übrigen das eine Paar anders functioniren müsse, als das andere, da sich einmal deren Wasserstoffe nicht mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle und Säureradicale ersetzen lassen und sodann zwei von ihnen bei niedriger Temperatur und leichter Wasser abspalten, als die zwei anderen. Man muss die Richtigkeit dieser Meinung anerkennen, namentlich wenn man dabei die von Berthelot[2]) erhaltenen Resultate über die Wirkung organischer Säuren auf Dextrose in Betracht zieht. Alle diese Thatsachen finden ihre Erklärung, wenn man den Glycosen die Formel der Lactone giebt, in der zwei der Hydroxyle mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, die den Lactonring bilden, während die übrigen zwei abseits stehen. All diese Thatsachen haben mich die Ueberzeugung gewinnen lassen, dass die Eigenschaften und Verwandlungen der Glycosen die genügende Erklärung finden, wenn man für letztere die Structur der Lactone annimmt. Diese Frage ist von mir in Bezug auf die Dextrose und Lävulose betrachtet werden; was die Galactose anbetrifft, so lässt die vollständige Analogie derselben mit der Dextrose keinen Zweifel aufkommen; die Isomerie dieser Substanzen wird gewiss von denselben Umständen, wie diejenige des Mannits und Dulcits, bedingt; doch fehlen zur Lösung dieser Frage noch die nöthigen Beobachtungen.

---

[1]) Ann. Chem. 156, 11.

[2]) Ann. chim. [3] 60, 93.

Der erste von Schiff's Beweisgründen für die Feststellung der Structurformel der Glycosanilide, die Analogie zwischen den Glycosen und Aldehyden, hat somit gegenwärtig seine Bedeutung verloren; was den zweiten, die analoge Wirkung des Anilins auf die Glycosen und Aldehyde anbetrifft, so erscheint auch dies uns wenig überzeugend, da volle Analogie nicht vorhanden ist. Schiff's eigene Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass mit den meisten Aldehyden Anilin nach folgender Gleichung reagirt:

$$2RCHO + 2C_6H_5NH_2 = (RCH)_2(NC_6H_5)_2 + 2H_2O,$$

folglich nicht so, wie mit den Glycosen.

Wenn nun aber die Ansichten, auf denen sich die Urtheile über die Structur der Glycosanilide gründete, sich als irrthümlich erwiesen haben, so fragt es sich, ob wir uns bei der Ableitung der Formeln dieser Verbindungen auf irgend welche Beweise stützen können. Obgleich das factische Material, welches wir in dieser Beziehung besitzen, kein reichhaltiges zu nennen ist, so ist es meiner Meinung nach doch möglich, sich auf dasselbe stützend einige Schlüsse zu ziehen, wenn auch nicht ganz unstreitige, da wir uns ja auch hinsichtlich der Structur der Glycosen selbst in der Sphäre von Hypothesen befinden.

Wenn wir für die Glycosen die Lactonformel annehmen, so können wir uns vorstellen, dass bei der Einwirkung von Anilin der Sauerstoff der Lactongruppe substituirt wird. Doch stimmt diese Voraussetzung mit einigen Thatsachen hinsichtlich der Wirkung des Anilins auf die Lactone, wovon im nächsten Abschnitt die Rede sein wird, nicht überein; sodann führt sie zu Folgerungen, die mit Thatsachen im Widerspruch stehen. Die Lactongruppe bleibt bei der Verbindung der Glycosen zu Saccharosen unverändert, so dass das Saccharosemolekül zwei solche Gruppen enthält. Demzufolge müssten die Saccharosen mit zwei Molekülen Anilin reagiren; es erweist sich aber, dass Rohrzucker mit Anilin gar nicht in Wechselwirkung tritt, Milchzucker sich nur mit einem

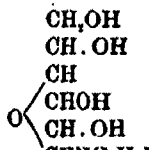
[1]) Ann. Chem., Suppl. 3, 343; 140, 94.

Molekül desselben verbindet, dass überhaupt die Fähigkeit der Saccharosen, sich mit Anilin zu verbinden, im Verhältniss zu ihrer Fähigkeit, durch alkalische Lösungen von Metalloxyden oxydirt zu werden, steht, also von der Gegenwart des für die Glycosen charakteristischen Hydroxyls abhängt. Ein ähnliches Beispiel liefert das Verhalten des Salicins zum Anilin. Ich habe mich davon überzeugt, dass sich Salicin mit Anilin nicht nur nicht beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung desselben verbindet, sondern auch nach vierstündigem Kochen mit demselben, wonach sich das Salicin unverändert ausscheidet, nicht reagirt. Folglich findet hier trotz der Gegenwart der Lactongruppe (oder sogar, wenn man für die Glycosen die Schiff'sche und Fittig'sche Formel zugiebt, der Aldehydgruppe) die Substitution des Sauerstoffs nicht statt. Diese Thatsache widerspricht den von Schiff erhaltenen Resultaten, welcher die Anilinderivate einiger Glycoside (Helicin, Amygdalin und Phloridzin) dargestellt hatte.[1]) Aber alle diese Verbindungen (für den Fall, dass Schiff es mit reinen Substanzen zu thun gehabt, wofür er keine Beweise giebt) bilden sich bei hohen Temperaturen — 170° und höher — und sind kaum als den sich in alkoholischer Lösung leicht bildenden Glycosaniliden analoge Substanzen zu betrachten.

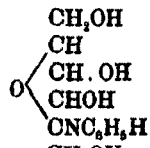
Wenn aber die Voraussetzung, dass der Anilinrest den Sauerstoff der Lactongruppe ersetzt, den erwähnten Thatsachen widerspricht, so muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Anilin das für die Glycosen charakteristische Hydroxyl substituirt wird; dadurch wird auch der Umstand begreiflich, warum von den Saccharosen nur Milchzucker und Maltose mit Anilin in Wechselwirkung treten. Die Ersetzbarkeit des Hydroxyls der Glycosen durch den Anilinrest wird leicht begreiflich, wenn man sich der Analogie des ersteren mit dem Säurehydroxyl erinnert; wie bekannt, wird das Hydroxyl im Carboxyl unter der Einwirkung von Anilin leicht ersetzt. Alle diese Thatsachen in Betracht ziehend, bin ich zur Ueberzeugung gelangt, dass die wahr-

[1]) Ann. Chem. **154**, 33 u. 343; **156**, 8.

scheinlichsten Structurformeln für die Glycosanilide die folgenden sind:



Dextros- und Galactosanilid.



Lävulosanilid.

Wie schon erwähnt, findet bei der Bildung der Glycoside die Substitution desselben, für die Glycosen charakteristischen Hydroxyls, welches man zum Unterschied von den anderen — alkoholischen — das lactonische Hydroxyl nennen könnte, statt. Dabei wirft sich die Frage auf, ob sich die Analogie in der optischen Thätigkeit der Glycoside und Glycosanilide nicht vielleicht dadurch erkläre, dass alle diese Substanzen Substitutionsprodukte vom lactonischen Hydroxyl sind. Dann wären die anderen Derivate der Glycosen, die sich von den ersteren durch die Richtung, in der sie die Polarisationsebene drehen, unterscheiden, entweder Substitutionsprodukte von den alkoholischen Hydroxylen (Aether), oder Substanzen, die sich infolge der Abtrennung des lactonischen Sauerstoffs (Cyanhydrin) gebildet haben. Nach Obigem besitzen also alle Derivate der Glycosen, die durch Substitution im lactonischen Hydroxyl entstanden sind, die Eigenthümlichkeit, nach links zu drehen; zwar kennen wir eine Ausnahme, das Phenolglycosid, doch besitzen wir über dessen optische Thätigkeit nur ganz kurze Andeutungen[1]) und wäre eine genauere Untersuchung desselben in dieser Richtung von nicht geringem Interesse.

[1]) „Sa solution aqueuse dévie le plan de polarisation vers la droite." Michael, Compt. rend. 89, 856.

2. Wirkung von Anilin auf Isosaccharin;

von

B. Sorokin.

Um die im vorigen Abschnitt auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen, die den von mir aufgestellten, von den Schiff'schen abweichenden Structurformeln der Glycosanilide zu Grunde gelegen hatten, auf directem Wege zu prüfen, zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen noch die Wirkung des Anilins auf einige Lactone, da diese Frage bis dahin noch nicht erörtert worden war.

Ich bediente mich zu meinen Versuchen der Saccharine als den Glycosen nahestehender Substanzen. Beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin mit 3 Thln. Anilin im Oelbade löst sich ersteres schnell (bei 110°—115°) auf; wenn aber in diesem Augenblick mit dem Erwärmen aufgehört wird, so scheidet sich zugleich mit dem Reactionsprodukt viel unverändert gebliebenes Isosaccharin aus, weshalb man mit dem Erhitzen bis zur Erreichung des Siedepunktes fortfahren muss. Nach dem Zusatz von Aether scheidet sich das Produkt als brauner Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Nach dem Verdampfen dieser Lösung krystallisirt die Substanz in Gestalt von langen, feinen, farblosen Nadeln, welche oft kugelrunde Aggregate bilden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Substanz analysirt.

	Gefunden:		Berechnet für:	
			$C_6H_{10}O_5+C_6H_7N$	$C_6H_{10}O_5+C_6H_7N-H_2O$
C	56,24	56,32	56,47	60,76
H	7,26	6,76	6,66	6,34
N	5,88	—	5,49	5,90

Diese Analysen zeigen, dass die Verbindung des Isosaccharins mit Anilin ohne Wasserbildung vor sich geht nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N = C_{12}H_{17}NO_5.$$

Die eben beschriebene Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei 165° und erstarrt zu einer krystallinischen

Masse. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; eine Lösung derselben in 90proc. Spiritus lenkt die Polarisationsebene nicht ab. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung reagirt schwach sauer, wirkt aber auf kohlensaures Calcium selbst beim Erwärmen nicht ein. Kocht man die Lösung mit Kalkwasser, so verschwindet die alkalische Reaction bald; das Kochen unter Hinzusetzen neuer Portionen von Kalkwasser wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung wieder alkalisch reagirte, und der Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäure entfernt. Bei der Concentration der Lösung schied sich ein schwer löslicher Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des Calciumsalzes der Isosaccharinsäure besass, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$:
Ca	10,41	10,05.

In der Mutterlauge wies die Reaction mit Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nach, dessen Geruch sich auch beim Abdampfen der Flüssigkeit fühlbar machte.

Aus dem Verhalten dieser Substanz schliessen wir, dass wir ein Anilid der Isosaccharinsäure vor uns haben. Dieses Anilid: $C_5H_{11}O_4CONC_6H_5H$ spaltet sich gleich den Aniliden anderer Säuren in seine Componenten nicht nur unter der Einwirkung von Basen, sondern auch unter derjenigen von Säuren, was folgendermassen bewiesen wurde. Eine Anilidlösung in starker Salzsäure wurde auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne verdampft; die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol behandelt; die Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die Bestimmung des Platins in demselben zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure, dass es Anilinchloroplatinat war.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5NH_3HCl)_2PtCl_4$:
Pt	32,26	32,65.

Diese Thatsachen beweisen, dass Anilin auf Isosaccharin ähnlich wirkt, wie Ammoniak auf einige Lactone. Wie bekannt, verbinden sich Phenylbutyrolacton[1]) und Valerolacton[2]) mit NH_3 ohne Wasserbildung, indem sie Substanzen

[1]) Fittig, Ber. 17, 201.

[2]) Neugebauer, Ann. Chem. 227, 104.

bilden, die sich leicht in Ammoniak und Lacton spalten. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, die Wirkung des Anilins auf andere Lactone zu prüfen; doch schliesse ich aus der Zusammensetzung des Anilids der Isosaccharinsäure, wie auch aus der Wirkung des Ammoniaks auf die Lactone, dass bei diesen Reactionen eine Substitution des lactonischen Sauerstoffs nicht stattfindet, was wieder als Beweis dienen kann, dass kein Grund vorliegt, eine solche Substitution bei der Einwirkung des Anilins auf die Glycosen vorauszusetzen.

---

3. Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins;

von

B. Sorokin.

Sobald die Ueberzeugung gewonnen war, dass die optische Thätigkeit der organischen Substanzen eine den Molekülen der chemischen Verbindungen zugehörige Eigenschaft ist, kam der Gedanke auf, dass dieselbe in Wechselbeziehung mit der Zusammensetzung der Körper stehe. Dieser Gedanke wurde zuerst von Biot ausgesprochen, und die Richtigkeit desselben durch die von ihm angestellten Versuche bestätigt, welche zeigten, dass Terpentinöl durch die Verbindung mit Chlorwasserstoff in seiner optischen Thätigkeit keine Veränderung erleidet.[1]) Diese Wechselbeziehung, welche noch durch Soubeiron's und Capitaine's Untersuchungen[2]) bewiesen, in der Folge jedoch von Berthelot[3]) geleugnet wurde, ist aber von Flawitzky[4]), dessen Unter-

[1]) Mémoires de l'Institut de France. (1817). 2, 119.
[2]) Ann. Chem. 34, 315 u. 330.
[3]) Leçons de chimie 1864—65, S. 249.
[4]) Ber. 15, 5.

suchungen die Richtigkeit der Biot'schen Folgerungen zeigten, wieder bestätigt worden.

Die von Biot und Pasteur[1]) gemachten Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens des Salicins und Populins liessen auch zu dem Schlusse kommen, dass sich die optische Thätigkeit des Salicins bei dessen Uebergang in Populin nicht ändert; dabei machten die genannten Forscher die wichtige Bemerkung, dass bei derartigen Untersuchungen, infolge der Veränderlichkeit des specifischen Drehungsvermögens nur annähernde Resultate erhalten werden.

Einen weiteren Schritt in dieser Frage machte Hoppe-Seyler[2]), der auf Grund seiner Untersuchungen über das specifische Rotationsvermögen verschiedener Derivate der Cholalsäure zu der Ueberzeugung gelangte, dass alle diese Verbindungen eine bestimmte rechtsdrehende Gruppe enthalten und der Eintritt verschiedener inactiver Reste das Rotationsvermögen jener nur wenig beeinflusse. Mulder[3]) verallgemeinerte diesen Satz, indem er das Drehungsvermögen organischer Verbindungen in denselben enthaltenen optisch activen Gruppen oder Radicalen zuschrieb; bei der Verwandlung dieser Substanzen in andere können diese Radicale entweder in isomere übergehen oder sich spalten, wobei die optische Thätigkeit entweder verloren geht oder auf andere Radicale übergeht, deren specifisches Drehungsvermögen ein Multiplum desjenigen des primären Radicals ist. Für solche Körper, die ein und dasselbe Radical enthalten, ist eine Wechselbeziehung sehr leicht nachzuweisen. Noch später wies Mulder[4]) darauf hin, dass man eine stabile und eine labile Veränderung des Drehungsvermögens unterscheiden müsse.

Krecke[5]) entwickelte diese Ansicht noch weiter. Um das Drehungsvermögen einer gegebenen Substanz auszudrücken, nahm er die Grössen des molekularen Rotationsvermögens, und formulirte die Wechselbeziehung dieser Grössen

[1]) Compt. rend. 34, 606.
[2]) Dies. Journ. 89. 273.
[3]) Z. Ch. 1868, 58.
[4]) Ber. 7, 1329.
[5]) Dies. Journ. [2] 5, 6.

in folgenden zwei Sätzen, die er unter dem Namen „Gesetze der einfachen Beziehungen" zusammenfasste. „1. Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist. 2. Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind." Krecke suchte nicht nur die Richtigkeit dieser Sätze durch bekannte Thatsachen zu beweisen, sondern auch eine Erklärung dieser Wechselbeziehung zu geben. Die von ihm aufgestellte Hypothese lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich, wurde aber mit einigem Misstrauen aufgenommen, welches sich darauf gründete, dass die specifische Drehung fester Körper, welche in Lösungen derselben bestimmt wird, eine sich mit der Concentration der Lösung, der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur verändernde Grösse ist. Da Krecke's Berechnungen solche veränderliche Grössen zu Grunde gelegen hatten, so konnten seine Folgerungen nicht als vollkommen überzeugend angesehen werden, weshalb Landolt es für nöthig hielt, sie einer strengen experimentalen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke untersuchte er[1]) die specifische Drehung vieler weinsauren Salze in schwachen Lösungen, die äquivalente Mengen der Salze enthielten; die berechneten molekularen Drehungsvermögen der Salze verglich er mit denjenigen der Säure und fand einfache Multipla.

In der Folge aber änderte Landolt seine Meinung.[2]) Die Bestimmung der vom Einfluss der Qualität und Quantität des Lösungsmittels nicht beeinträchtigten specifischen Rotation einiger Substanzen gaben ihm die Ueberzeugung, dass diese Umstände sehr stark und verschiedenartig die Veränderung der specifischen Drehung beeinflussen, weshalb zur Vergleichung des Rotationsvermögens verschiedener Substanzen

[1]) Ber. 6, 1073. [2]) Das. 14, 296.

die für die reinen Substanzen berechneten Grössen genommen werden müssen.[1]) Da man aber zur Bestimmung der letzteren sehr concentrirte Lösungen haben muss, so wird für sehr schwer lösliche Substanzen eine solche Bestimmung unmöglich.[2]) Der unvermeidliche, obgleich von Landolt nicht ausgesprochene Schluss, zu dem diese Thatsachen auffordern, ist der, dass eine Beziehung der optischen Thätigkeit verschiedener Substanzen nicht abgeleitet werden kann.

Schon früher war Hesse auf Grund der von ihm unternommenen Untersuchungen über die specifische Drehung vieler Substanzen zu dem Schluss gekommen, dass sie eine sehr veränderliche Grösse sei, und hatte die Möglichkeit bestritten, dass aus derselben eine Beziehung der Drehungsvermögen jener Körper abgeleitet werden könne.[3]) In der Folge fand er jedoch selbst Beweise dafür, dass bei den Chinaalkaloiden einige regelmässige Beziehungen vorhanden sind[4]), obgleich er sich zu deren Bestimmungen nicht der aus einzelnen Bestimmungen, sondern aus einer ganzen Reihe derselben abgeleiteten Grössen der specifischen Drehung bediente, wobei sich letztere von den von Landolt für das Drehungsvermögen der reinen Substanz berechneten unterscheiden.

Einen noch schärferen Meinungsunterschied finden wir bei Oudemans. Indem letzterer als Landolt's Gegner in der Frage über das Drehungsvermögen der weinsauren Salze aufgetreten war[5]), sprach er zugleich die Ueberzeugung aus, dass alle Betrachtungen über die Beziehung des Drehungsvermögens verschiedener Substanzen zu einander einen sehr zweifelhaften Werth besitzen.[6]) Spätere Arbeiten mit den Chinaalkaloiden[7]) und den Salzen einiger activen Säuren[8]) änderten Oudemans' Meinung dahin, dass er in diesen Fällen

[1]) Ann. Chem. **189**, 387. Optisches Drehungsvermögen, S. 89.
[2]) Optisches Drehungsvermögen, S. 79.
[3]) Ann. Chem. **176**, 239. [4]) Das. **182**, 128 u. 158.
[5]) Ber. **6**, 1186. [6]) Ann. Chem. **166**, 65.
[7]) Das. **182**, 33; **197**, 48; **209**, 38. Rec. chim. **1**, 18.
[8]) Das. **4**, 196.

das Vorhandensein geregelter Beziehungen anerkannte.[1]) Die Erklärung dessen, warum hier, ungeachtet der Veränderlichkeit des specifischen Drehungsvermögens, eine regelmässige Beziehung an den Tag tritt, sah Oudemans darin, dass entweder der Einfluss der Lösungsmittel ein sehr schwacher gewesen war, oder dass letztere in allen jenen Fällen analoge Veränderungen hervorgerufen hatten.

In einer ganzen Reihe von Abhandlungen trat Thomsen[2]) als Vertheidiger der Krecke'schen Hypothese auf, doch muss dieser Versuch, wie von Landolt bewiesen wurde[3]), als ein völlig misslungener sowohl in Bezug auf die Wahl der Vertheidigungsmethode, als auch hinsichtlich der Anwendung derselben angesehen werden. Anstatt dass solche Arbeiten die Richtigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Idee beweisen, dienen sie nur dazu, Misstrauen gegen Untersuchungen dieses Gebietes überhaupt zu erregen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Flawitzky's Arbeiten das Vorhandensein regelmässiger Beziehungen zwischen dem molekularen Drehungsvermögen des Amylalkohols und dem des Jodürs, Terpens und Chlorhydrats desselben gezeigt haben.[4])

Diese Thatsachen leiten alle zu dem Schlusse, dass für solche Substanzen, welche der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach einander nahe und in genetischer Verbindung stehen, die Grössen des molekularen Drehungsvermögens einfache Beziehungen zeigen; die Richtigkeit dieses Satzes kann für viele Alkaloide und einige optisch thätige Säuren, für Salicin und Populin, für die Terpene und deren Monochlorhydrate, für Amylalkohol und dessen Jodür nachgewiesen werden. Was die Beziehung des Rotationsvermögen von Substanzen betrifft, die einander nicht so nahe stehen, obgleich sie zu einer und derselben Gruppe gehören, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten oder Alkaloide,

[1]) Die von Oudemans für die Chinaalkaloide nachgewiesenen regelmässigen Beziehungen wurden durch Tycozinder's Untersuchungen anderer Alkaloide bestätigt (Rec. chim. 1, 144.)

[2]) Ber. **13**, 2168, 2264, 2266, 2269; **14**, 29, 134, 158, 203, 807, 1647, 1651 u. 1654.

[3]) Das. **14**, 296 u. 1048. [4]) Das. 15, 5.

so bleibt diese Frage noch offen. Die von Hoppe-Seyler, Mulder und Krecke aufgestellten Hypothesen sind sehr wahrscheinlich, doch besitzen wir keine factischen Beweise ihrer Richtigkeit.

Landolt und einige Andere wollen jedoch den nachgewiesenen Beziehungen den Charakter einer gewissen Gesetzmässigkeit nicht zugestehen und erklären sie durch ein zufälliges Zusammentreffen gewisser Thatsachen, wobei sie sich darauf berufen, dass bei Anwendung der für die reine Substanz berechneten Grössen des specifischen Rotationsvermögens solche regelmässige Beziehungen nicht beobachtet werden. Allein soweit mir bekannt ist, sind solche Untersuchungen nur in zwei Fällen vorgenommen worden, einmal von Schneider[1]), der das Drehungsvermögen der Aepfelsäure und einiger ihrer Salze untersuchte, das andere Mal von Schwebel[2]), der dasselbe für einige Salze des Nicotins bestimmte. In beiden Fällen wurde eine regelmässige Beziehung der molekularen Drehungsvermögen unter einander nicht beobachtet. Allein was die äpfelsauren Salze betrifft, so haben Thomsen's Untersuchungen[3]) gezeigt, dass sich deren specifisches Drehungsvermögen nicht nur mit der Concentration, sondern auch mit der Temperatur ändert, wobei letztere auf die Säure und deren Salze nicht auf gleiche Weise wirkt, was der Aeusserung regelmässiger Beziehungen hinderlich ist. Die von Schwebel erhaltenen Resultate erklären sich durch eine unrichtige Anwendung der Untersuchungsmethode. Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens des Chlorhydrats und des Acetats des Nicotins bediente er sich für das erstere einer Lösung von 42,87 Thln., für das letztere einer solchen von 23,002 Thln., berechnete aber die Drehung nach der Formel: $(\alpha)_D = A - Bq + Cq_2$, was auf keine Weise richtig sein kann, da in solchen Fällen die Lösungen nach Landolt[4]) 80 Thle. der Substanz enthalten müssen. Das Rotationsvermögen des Sulfats berechnete Schwebel nach der Formel: $(\alpha)_D = A - Bq$, zu deren

[1]) Ann. Chem. 207, 257. [2]) Ber. 15, 2850. [3]) Das. 15, 441.
[4]) Opt. Drehungsvermögen, S. 78.

Ableitung er Lösungen nahm, deren Concentration bis 69,445 Thle. betrug; folglich war diese Bestimmung eine ganz richtige. Das molekulare Drehungsvermögen des Nicotins und seines Sulfats vergleichend, finden wir: $\frac{261,71}{83,43}=3,10$ und sehen, dass da, wo die Bestimmung eine genaue gewesen war, eine regelmässige Beziehung sich offenbart.

Wenn wir, um über die Beziehungen der Drehungsvermögen verschiedener Substanzen einen Schluss zu ziehen, nur für die reine Substanz berechneten Grössen benutzen, so verengern wir bedeutend das Bereich der Substanzen, die zu solchen Untersuchungen dienen können, da eine grosse Anzahl der optisch thätigen Körper ihrer Schwerlöslichkeit wegen solche Bestimmungen nicht zulässt. Meiner Meinung nach lässt sich diese Schwierigkeit durch die Anwendung der etwas modificirten Oudemans'schen Methode umgehen. Letzterer bestimmte nämlich das specifische Rotationsvermögen in wässrigen Lösungen von sehr geringer, aber identischer Concentration, und die von ihm erhaltenen Resultate gaben ihm die Ueberzeugung, dass unter diesen Umständen die Concentration entweder einen sehr geringen Einfluss besitzt oder in verschiedenen Fällen identische Veränderungen bedingt. Letzteres scheint hier wahrscheinlicher, da die Untersuchungen mit Substanzen, die einander in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften gleichen, vorgenommen worden waren. Es können jedoch auch die von Oudemans erlangten Resultate für zufällige angesehen werden, und würden die Schlüsse, zu denen er gelangt ist, viel überzeugender sein, wenn es bewiesen wäre, dass sich die Beziehungen, die sich bei der Untersuchung wässriger Lösungen kundgeben, auch bei Untersuchungen von Lösungen in anderen Flüssigkeiten offenbaren. Es scheint, dass auch Landolt geneigt ist, die Möglichkeit einer genauen Bestimmung des specifischen Drehungsvermögen schwer löslicher Körper bei der Untersuchung von deren schwachen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln anzuerkennen.[1])

[1]) Ber. 14, 297.

Alle diese Betrachtungen brachten mich auf den Gedanken, dass zur Untersuchung der Beziehung der molekularen Drehungsvermögen zu der Zusammensetzung und der Eigenschaften analoger Substanzen folgende Methode angewandt werden könne. Man bestimmt die specifische Drehung in Lösungen von gleicher Concentration (wobei der Grad derselben je noch der Löslichkeit der Substanz ein verschiedener sein kann) in mehreren oder wenigstens zwei verschiedenen Lösungsmitteln. Obgleich die absoluten Grössen der specifischen Drehung der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sich von einander unterscheiden werden, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass die Beziehung der molekularen Drehungsvermögen in allen Fällen dieselbe sein wird, da ein und dasselbe Lösungsmittel auf die Veränderung der specifischen Drehung analoger Substanzen einen gleichen Einfluss ausüben muss.

Die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, konnten die von mir gewonnenen Resultate der Bestimmung der specifischen Drehung der Glycosanilide und -toluide dienen, da die Untersuchungen mit zwei Lösungsmitteln ausgeführt worden waren. Uebrigens liefern nur das Anilid und das Toluid der Dextrose ein für diese Zwecke brauchbares Material. Die Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Dextrosanilid.		Dextrosetoluid.	
Lösungen in 90 procent. Aethylalkohol.			
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
4,6965	—44,08°	6,6576	—38,80°
3,2687	—44,15°	—	—
Lösungen in Methylalkohol.			
5,0289	—48,32°	7,8786	—43,88°
3,3255	—49,15°	4,0816	—42,55°
—	—	2,6131	—38,23°

Zur Berechnung des molekularen Drehungsvermögens aus den für Dextrosanilid in äthylalkoholischer Lösung gefundenen Grössen nahm ich die Mittelzahl. Von den für die Lösungen von Dextrosetoluid in Methylalkohol gefundenen Grössen für die specifische Drehung nahm ich zu meinen

Berechnungen diejenige, die für die am meisten concentrirte Lösung erhalten wird, obgleich die Berechnung der anderen ähnliche Resultate giebt.[1])

Molekulares Drehungsvermögen

des Dextrosanilids $C_{12}H_{17}NO_5$:	des Dextrosetoluids $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$:
Lösungen in Aethylalkohol:	
$\frac{44{,}1 \times 255}{100} = 112{,}45°$	$\frac{38{,}8 \times 278}{100} = 107{,}86°$
Verhältniss: $\frac{112{,}45}{107{,}86} = 1{,}0425.$	
Lösungen in Methylalkohol:	
$\frac{48{,}32 \times 255}{100} = 123{,}21°$	$\frac{43{,}88 \times 278}{100} = 121{,}98°$
Verhältniss: $\frac{123{,}21}{121{,}98} = 1{,}010.$	

Diese Resultate zeigen, dass trotz der bedeutenden Verschiedenheit der Grössen der specifischen Drehung in den verschiedenen Lösungen die Beziehung derjenigen des molekularen Drehungsvermögens dieselbe bleibt; folglich kann diese Methode zur Bestimmung der Beziehungen des molekularen Drehungsvermögens analoger Substanzen Anwendung finden. Andererseits leiten uns die erhaltenen Resultate zu dem Schlusse, dass der Eintritt eines Anilin- und Toluidinrestes in ein Dextrosemolekül identische Veränderungen in dessen optischer Thätigkeit hervorruft, da, wie wir gesehen, die Drehungsvermögen des Dextrosanilids und Toluids dieselben sind.

Die für Galactosanilid und -toluid erhaltenen Resultate können zur Prüfung der Anwendbarkeit der Methode nicht gebraucht werden, da sich die Grössen nur auf ein Lösungsmittel beziehen und nicht zur Vergleichung dienen können; ausserdem konnte infolge der geringen Concentration der Lösung von Galactosetoluid die Bestimmung der specifischen Drehung

[1]) Die Berechnung des molekularen Drehungsvermögens des Dextrosetoluids aus der specifischen Drehung des letzteren = 42,55 giebt 118,29. Das Verhältniss ist $= \frac{123{,}21}{118{,}29} = 1{,}0416.$

in diesem Fall nicht sehr genau sein. Trotzdem führe ich diese Grössen an, da sie meiner Meinung nach die Identität der molekularen Drehung des Anilids und Toluids der Galactose mit grosser Wahrscheinlichkeit zeigen, folglich zu dem Schlusse leiten, dass der Eintritt eines Anilin- oder Toluidinrestes in die Galactose identische Veränderungen in der optischen Thätigkeit derselben veranlasst.

Galactosanilid.		Galactosetoluid.	
Lösungen in Methylalkohol.			
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
1,6991	−33,12°	0,6167	−33,99

Molekulares Drehungsvermögen.

$$\frac{33{,}12 \times 259}{100} = 84{,}45° \qquad \frac{33{,}99 \times 269}{100} = 91{,}43°$$

Verhältniss: $\frac{84{,}45}{91{,}43} = 0{,}924$.

Obgleich die für Dextrosanilid und -toluid erhaltenen Resultate die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Methode gezeigt hatten, so hielt ich es dennoch in Betracht der Bedeutung, die dieselbe überhaupt für die Untersuchung schwer löslicher Substanzen haben kann, für nothwendig, deren Anwendbarkeit in noch einem Fall zu prüfen.

Zu diesem Zwecke unternahm ich die Bestimmung der specifischen Drehung zweier verwandter Glycoside, des Salicins und des Helicins. In der Wahl eben dieser Verbindungen leiteten mich folgende Betrachtungen: Einmal unterscheiden sich diese Substanzen, trotz ihrer nahen Verwandtschaft, bedeutend durch ihren chemischen Charakter, da das Salicin ein Derivat des Saligenins $C_6H_{11}O_5OC_6H_4CH_2OH$, das Helicin dagegen ein Derivat des Salicylaldehyds $C_6H_{11}O_5OC_6H_4CHO$ ist, weshalb die Bestimmung der Beziehung der Grössen des molekularen Drehungsvermögens von Interesse war; sodann war die specifische Drehung dieser Glycoside in wässriger Lösung von Landolt bestimmt worden[1]), was die Möglichkeit bot, die von mir gefundenen Resultate mit den aus Landolt's Bestimmungen berechneten

[1]) Ber. 18, 1600.

zu vergleichen. Diese letztere sind in folgender Tabelle angeführt, wobei sich alle Berechnungen auf wasserfreie Substanzen beziehen.

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$:		Helicin $C_{13}H_{16}O_7$:	
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
4,938	—62,56	1,3509	—60,43

Molekulares Drehungsvermögen.

$$\frac{62{,}56 \times 286}{100} = 178{,}92^\circ \qquad \frac{60{,}43 \times 284}{100} = 171{,}62^\circ$$

Verhältniss: $\frac{178{,}92}{171{,}62} = 1{,}0425$.

Das Verhältniss dieser Grössen, welches sich der 1 nähert, zeigt die Identität der molekularen Drehungsvermögen dieser Glycoside an.

Salicin und Helicin sind beide in Wasser und starkem Alkohol schwer löslich; in 50 proc. (dem Volumen nach) lösen sie sich, wie ich fand, leichter, sowohl in Aethyl- als in Methylalkohol, weshalb ich mich dieser Lösungsmittel auch bediente. Zu allen Bestimmungen benutzte ich den Laurent'schen Apparat, sowie ein und dasselbe Rohr von 200 Mm. Länge bei einer Temperatur von 22°—26°; die Beobachtungen wurden in zwei verschiedenen Stellungen des Instruments vorgenommen und die Resultate aus 16—20 Bestimmungen berechnet; der mittlere Fehler betrug nicht mehr als 0,7. Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde mit Sprengel's Pyknometer ausgeführt.

Specifische Drehung des Salicins. Das Salicin, welches ich zu den Versuchen verwandte, wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz bei 204°; nach Schiff[1]) wäre der Schmelzpunkt derselben 201°. Von der Reinheit des Präparats überzeugte ich mich durch folgende Analyse.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_7$:
C	54,23	54,54
H	6,46	6,29

Die Resultate der Bestimmungen der specifischen Drehung der Salicinlösungen in 50 proc. Aethylalkohol sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

[1]) Ber. 14, 304.

	p	q	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$
I.	9,0929	90,9071	0,9580	—9,56°	—54,87°
II.	7,3589	92,6411	0,9535	—7,71°	—54,95°
III.	6,0355	93,9645	0,9454	—6,28°	—55,03°
IV.	4,5710	95,4290	0,9430	—4,75°	—55,10°

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dass die specifische Drehung mit der Verringerung der Concentration wächst; wir finden also dasselbe Verhältniss, welches Hesse[1]) für wässrige Lösungen gefunden hatte. Die Aenderung der Drehung kann durch die Formel: $(\alpha)_D = A + Bq$ ausgedrückt werden; die Berechnung der Grössen A und B geschah folgendermassen.

Aus Lösung	A	B
I—II.	50,68°	0,04613
II—IV.	49,97°	0,05380
I—IV.	50,25°	0,05086
Mittel	50,30°	0,05026

Gemäss der Formel: $(\alpha)_D = -(50{,}30° + 0{,}05026\,q)$ berechnet, erhalten wir folgende Grössen für $(\alpha)_D$:

	Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
I.	—54,87°	—54,87°	0
II.	—54,95°	—54,95°	0
III.	—55,02°	—55,03°	+ 0,01°
IV.	—55,10°	—55,10°	0

Die Untersuchung einer Lösung in 50proc. Methylalkohol zeigte, dass die gefundene Grösse der specifischen Drehung der der angeführten Formel gemäss berechneten nahe kommt.

				Gefunden:	Berechnet:
p	q	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$	
6,266	93,734	0,9481	—6,53°	—54,96°	—55,01°

Wie aus den gegebenen Zahlen ersichtlich ist, unterscheiden sich die von mir gefundenen Grössen der specifischen Drehung des Salicins in alkoholischer Lösung von der von Landolt für eine wässrige Lösung gegebenen; dasselbe gilt auch in Bezug auf die von Hesse gefundenen Resultate,

[1]) Ann. Chem. 176, 116.

der auf Grund seiner Untersuchungen 1—3 proc. wässriger Lösungen folgende Formel giebt: $(\alpha)_j = -(65{,}17 - 0{,}63\,p)$.[1])

Specifische Drehung des Helicins. Das zum Versuch benutzte Helicin wurde nach Schiff's Anweisungen[2]) durch Oxydation von Salicin mittelst Salpetersäure bereitet. Das ausgeschiedene Helicin wurde mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und mit Aether behandelt, worauf es zweimal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt desselben war 170° (nach Schiff —174°.[3]) Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Krystallwassers lieferten Resultate, die mit der von Piria[4]) gegebenen Formel übereinstimmen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2O$:
C	52,24	52,44
H	5,99	5,88
H_2O	4,58	4,54.

Die specifische Drehung des Helicins wurde in Lösungen von 50 proc. (I, II und III) und 90 proc. (IV) Aethylalkohol und 50 proc. Methylalkohol (V) bestimmt; die für die krystallwasserhaltende Substanz berechneten Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

	p	$d^{17,5}_4$	α	$(\alpha)_D$
I.	8,6989	0,9566	— 7,38°	—47,04°
II.	4,5325	0,9440	— 4,03°	—47,09°
III.	3,5372	0,9420	— 3,13°	—46,97°
IV.	7,2946	0,8564	— 5,87°	—46,98°
V.	12,6475	0,9697	—11,56°	—47,12°

Die angeführten Zahlen lassen erkennen, dass die specifische Drehung des Helicins sich unter den Umständen, unter welcher ich sie bestimmte, durch den Wechsel der Qualität und Quantität des Lösungsmittels nicht ändert, weshalb ich für dasselbe die mittlere der gefundenen Grössen annehme:

$$(\alpha)_D = -47{,}04°.$$

Nimmt man für die specifische Drehung des Salicins die für die Constante A berechnete Grösse an, so erhält man folgende molekulare Drehungsvermögen.

---

[1]) p bedeutet die Menge der Substanz in Grammen auf 100 Ccm. der Lösung.

[2]) Ann. Chem. 154, 14. [3]) Ber. 14, 304.

[4]) Ann. chim. [3], 14, 292.

Molekulares Drehungsvermögen

des Salicins $C_{18}H_{18}O_7$: $\frac{50,3 \times 286}{100} = 143,85°$ des Helicins $C_{18}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2\dot{O}$: $\frac{47,04 \times 297,5}{100} = 139,94°$.

Verhältniss: $\frac{143,85}{139,94} = 1,0279$.

So geben die alkoholischen Lösungen sowohl, als die wässrigen der Berechnung nach ein der 1 nahe kommendes Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen des Salicins und des Helicins, was die Identität desselben bedeutet.

Die angeführten Thatsachen lassen mich den Schluss ziehen, dass die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Beziehung der molekularen Drehungsvermögen solcher der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach verwandten Substanzen angewandt werden kann, die sich unter dem Einflusse der Lösungsmittel gleichartig verändern. Zur Bestimmung der Beziehung der Drehung sich stark von einander unterscheidender Verbindungen, wie z. B. Glycosanilide und Glycoside, ist sie dagegen nicht anwendbar und muss durch die Landolt'sche ersetzt werden. Doch kann auch in solchen Fällen diese Methode dadurch von Nutzen sein, dass wir mittelst derselben die Derivate irgend einer optisch activen Substanz, wie z. B. diejenigen der Dextrose, in einige Gruppen theilen, die nun Substanzen von identischem Drehungsvermögen enthalten. Um die Beziehungen zu folgern, welche zwischen den Substanzen der verschiedenen Gruppen bestehen, wird es genügen, das specifische Drehungsvermögen der reinen Substanz blos eines Glieds einer jeden Gruppe zu bestimmen, wobei man diejenige Verbindung wird wählen müssen, welche sich zu einer solchen Bestimmung am besten eignet. Auf diese Weise wird, glaube ich, das Studium der Beziehungen der Drehungsvermögen verschiedener Substanzen bedeutend erleichtert, und werden dabei vollkommen sichere Resultate erzielt werden.

Kasan, im Februar 1888.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

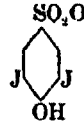
VII. Ueber Jodphenolsulfonsäuren;

von

Fr. Kehrmann.

II. Mittheilung.

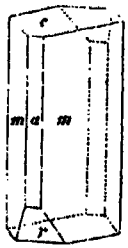
In meiner ersten Mittheilung[1]) wurde gezeigt, dass bei der Jodirung von Paraphenolsulfonsäure mit Jod und Jodsäure als Hauptprodukt eine Dijodphenolsulfonsäure entsteht, welche aus wässriger Lösung in grossen monoklinen, wasserhaltigen Krystallen anschiesst und entwässert bei 120° (uncorr.) schmilzt. Am Schlusse wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Säure die Struktur



zukommen möchte, eine Voraussetzung, welche durch die weiter unten mitgetheilten Versuche ihre experimentelle Bestätigung jetzt gefunden hat.

Herr v. Kraatz hatte auf meine Veranlassung die Freundlichkeit, die Säure krystallographisch zu untersuchen und theilt mir folgendes darüber mit.

Dijodparaphenolsulfonsäure $C_6H_2OHJ_2SO_3H+3H_2O$.



Krystallsystem: monosymmetrisch:

$a:b:c = 1{,}9155:1:2{,}3418$

$\beta = 94° 12'$.

Beobachtete Formen (Fig. 1) $a = \{100\}$ $\infty P \infty$, $c = \{001\}$ $0P$, $r = \{10\bar{1}\}$ $+P\infty$, $m = \{110\}$ ∞P.

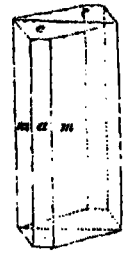
Bis 5 Mm. grosse, in reinem Zustande farblose, sonst röthlich gefärbte, glänzende, nach der c-Axe gestreckte, prismatische Krystalle. Flächenbeschaffen-

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 9.

heit gut mit Ausnahme von $r = \{10\bar{1}\}$. Die Lage dieser Fläche liess sich nur durch Schimmermessung bestimmen.

Zwillinge nach $a = \{100\}$ (Fig. 2).

Der oben aus-, unten einspringende Winkel der Flächen $c = \{001\}$ beträgt 8° 24'.

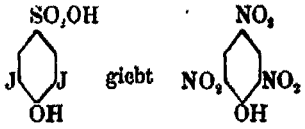


	Gemessen:	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	85° 52'	85° 48
$a : m = (100) : (110)$	*62° 22'	—
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	*18° 57'	—
$m : c = (110) : (001)$	*88° 3'	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	69° 18'	69° 30'

Spaltbarkeit nach $a = (100)$.

Trägt man das fein gepulverte primäre Kaliumsalz der Säure oder diese selbst in kleinen Portionen unter Umschütteln in kalte, starke Salpetersäure (spec. Gew. 1,52), so scheidet sich sofort unter geringer Wärmeentwicklung Jod krystallinisch aus. Die erhaltene Lösung wurde durch Asbest filtrirt, einige Minuten gekocht und mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischt. Nach dem Erkalten erstarrte dieselbe zu einem Brei hellgelber, glänzender Blättchen, welche nach dem Abpressen bei 100° schmolzen und sich, wie erwartet wurde, als fast reine Pikrinsäure erwiesen. Nach der Ueberführung in das schwer lösliche Kaliumsalz und Wiederausfällen des einige Male umkrystallisirten mit verdünnter Salpetersäure, schmolz die erhaltene Säure scharf bei 121° (uncorr.). Dieselbe wurde ferner durch Ueberführung in Isopurpursäure, sowie in Diamidochinonimidchlorhydrat identificirt. Die Ausbeute liess nichts zu wünschen übrig. Wird dagegen die vom Jod abfiltrirte Lösung nicht erhitzt, sondern nach dem Verdünnen mit Kaliumcarbonat neutralisirt, so erhält man neben wenig Pikrat als Hauptprodukt ein leicht lösliches, rothgelbes Kaliumsalz, dessen Untersuchung noch aussteht. Dasselbe wird voraussichtlich einer Dinitrophenolsulfonsäure angehören, in welcher beim Kochen mit Salpetersäure auch die Sulfongruppe durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Aus Vorstehendem ergiebt sich unzweifelhaft die Struktur der Dijodparaphenolsulfonsäure wie es folgende Formeln zeigen:



Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Jodatome in der Kälte und momentan durch die Nitrogruppen ersetzt werden, und ist diese Reaction deshalb zur Ortsbestimmung der eingetretenen Jodatome sehr geeignet, da man in den meisten Fällen direct zu Nitrokörpern von sicher festgestellter Struktur wird gelangen können.

Metadijodchinon $(\overset{1}{O}\overset{3}{J}\overset{4}{O}\overset{6}{J})$.

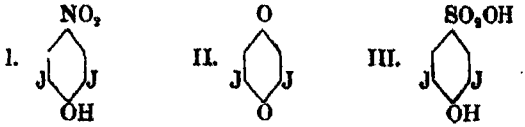
Wird die stark schwefelsaure Lösung der Dijodphenolsulfonsäure oder eines Salzes derselben kalt mit der berechneten Menge Chromsäure versetzt, und die Lösung nach einstündigem Stehen in der Kälte mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche neben freiem Jod und schmierigen Zersetzungsprodukten der Hauptmenge nach aus Dijodchinon besteht. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Jod entfernt, ohne dass sich merkliche Mengen des Chinons verflüchtigen. Dasselbe kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, am besten jedoch durch kurzes Kochen mit einer verdünnten salzsauren Zinnchlorürlösung und Wiederoxydiren des aus der kochend filtrirten Lösung nach dem Erkalten in langen, weissen Nadeln ausfallenden Dijodhydrochinons mit Eisenchlorid gereinigt werden. Das Dijodchinon bildet schwer flüchtige, bei 179°—180° (uncorr.) schmelzende, rothgelbe Blättchen, ist in kochendem Wasser sehr wenig, in kaltem fast unlöslich. Es erwies sich als identisch mit dem von R. Seifert[1]) aus Dijodparanitrophenol durch Ueberführen in Dijod ara-amidophenol und Oxydiren des Letzteren erhaltenen Dijodchinon, dessen Schmelzpunkt bei 178°—179° angegeben wird. Die Ausbeute an reinem Dijodchinon ist nicht besonders gut.

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 438.

Metadijodhydrochinon.

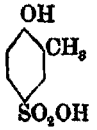
Wie bereits erwähnt, wird das Chinon durch kurzes Kochen mit verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, und die filtrirte Lösung liefert nach dem Erkalten lange, farblose, glänzende Nadeln, welche in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Seifert[1]) glatt bei 144°—145° schmelzen. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und kann auf diese Weise, sowie durch Sublimation rein erhalten werden.

Die Bildung dieses Dijodchinons, dem nach seiner Entstehung aus Paranitrometa-dijodphenol (Formel I) die Formel II



zukommt, bestätigt die für die Dijodphenolsulfonsäure angenommene Struktur (Formel III) in erwünschter Weise.

Ich habe ferner die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf verschiedene andere Phenolsulfonsäuren studirt und zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. U. A. Jackson die Orthokresolparasulfonsäure in dieser Hinsicht genauer untersucht. Wie Hr. U. A. Jackson, welcher diesbezügliche Versuche an anderer Stelle ausführlich mittheilen wird, gefunden hat, entsteht beim Sulfoniren von reinem Orthokresol mit überschüssiger oder nicht überschüssiger englischer Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur fast ausschliesslich die Orthokresolparasulfonsäure von der Struktur,

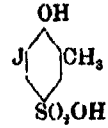


indem hier in gleicher Weise, wie dies kürzlich Claus und Krauss[2]) beim Metakresol nachgewiesen haben, der orientirende Einfluss der Hydroxylgruppe auf die eintretende Sulfongruppe den der Methylgruppe überwiegt.

Löst man 1 Mol. des in schönen farblosen, platten Prismen krystallisirenden Kaliumsalzes dieser Säure in wenig

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 438. [2]) Ber. 16, 3093.

warmem Wasser, versetzt mit der hinreichenden Menge Salzsäure und jodirt in der früher angegebenen Weise unter Anwendung von 1 Atom Jod, so entsteht neben etwas Monojod-toluchinon vorzugsweise das primäre Kaliumsalz der Orthojodorthokresolparasulfonsäure, der, wie die weitere Untersuchung derselben unzweifelhaft ergeben hat, die Struktur



zukommt.

Nach beendigter Jodirung erhält man eine braunrothe Lösung, aus welcher sich gewöhnlich ohne Weiteres keine Krystalle abschieden. Nach wiederholtem Ausschütteln mit Aether, welcher beim Abdestilliren durch freies Jod und braune schmierige Produkte verunreinigtes Jodtoluchinon hinterlässt, wird der grösste Theil der freien Säure mit Ammoniak abgestumpft und auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, in wenig kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mit einer concentrirten überschüssigem $BaCl_2$-Lösung heiss vermischt.

Nach 12stündigem Stehen wird das Baryumsalz abgesaugt und durch Umkrystallisiren der kochend gesättigten Lösung unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt.

Die von dem rohen Kaliumsalz abgesaugte Mutterlauge liefert auf Zusatz von Chlorbaryum neben etwas $BaSO_4$ noch eine geringe Menge des gleichen Baryumsalzes in weniger reinem Zustande.

Orthojodorthokresolparasulfonsäure.

$$C_6H_2\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{S}O_3H.\overset{6}{J}.$$

Zur Darstellung der freien Säure wird das gereinigte Baryumsalz in Wasser suspendirt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup verdunstet. Nach einigem Stehen unter dem Exsiccator krystallisirt die Säure in grossen, blättrigen, farblosen, nicht besonders gut aus-

gebildeten Krystallen. Dieselben wurden zunächst auf Fliesspapier, sodann auf dem Thonteller abgesaugt und exsiccatortrocken zur Analyse verwandt, welche folgende Zahlen ergab.

	Berechn. f. $C_6H_2OHCH_3SO_3HJ+3H_2O$:	Gefunden:
C	23,26 %	23,23 %.
H	3,60 %	3,52 %.

Die primären Salze der Säure sind sämmtlich leichter löslich als die entsprechenden der Dijodphenolparasulfonsäure und krystallisiren gut.

Das Baryumsalz gab folgende Zahlen:

1,0350 Grm. verloren bei 120° 0,0815 Grm. H_2O.

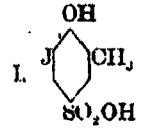
	Ber. f. $(C_6H_2OHCH_3JSO_3)_2Ba+4H_2O$:	Gefund.:
H_2O	8,63 %	7,87 %.

0,5050 Grm. des bei 120° constant getrockneten Salzes gaben 0,3072 Grm. Jodsilber und 0,1517 Grm. $BaSO_4$.

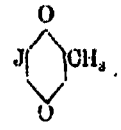
	Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden:
J	33,28 %	32,87 %
Ba	17,95 %	17,66 %.

Bei dem Versuche, die Krystalle der Säure bei 100° zu trocknen, zersetzte sich dieselbe theilweise unter Bildung eines violettrothen Farbstoffes. Rasch erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 80° im Krystallwasser unter bald eintretender Violettfärbung und zersetzen sich unter Ausstossen von Joddämpfen bei 155°. Das primäre Kaliumsalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in concentrisch gruppirten, haarfeinen Nadeln, welche sich beim Stehen in der erkalteten Lösung allmählich in kürzere Tafeln verwandeln; sehr häufig erhält man beide Formen zugleich neben einander krystallisirt.

Aufklärung über die Struktur der Jodorthokresolparasulfonsäure brachte der Ersatz von Jod und Sulfongruppe durch Nitrogruppen, wobei Dinitroorthokresol (OH_I $CH_{3\,II}$ $NO_{2\,IV}$ $NO_{2\,VI}$) erhalten wurde, sowie die Ueberführung in Monojodtoluchinon, wodurch für die Sulfongruppe die Stelle IV ausser Zweifel gestellt wird. Der Jodorthokresolsulfonsäure kommt demnach die Struktur I, dem Jodtoluchinon die Struktur II zu.



I.



II.

Trägt man das fein gepulverte Kaliumsalz der Säure in starke HNO_3 vom spec. Gew. 1,52, lässt einige Stunden stehen, filtrirt vom ausgeschiedenen Jod durch Asbest, verdünnt mit dem mehrfachen Volumen Wasser und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt derselbe ein gelbliches Oel, welches rasch krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen auf porösem Thon und Umkrystallisiren aus Aether gab sich die nunmehr fast farblose Substanz durch ihren bei 85°—86° liegenden constanten Schmelzpunkt, die gelbe Färbung ihres Baryumsalzes, sowie durch ihr bedeutendes Färbevermögen als das oben erwähnte Dinitroorthokresol zu erkennen.

Metajodtoluchinon (O_I CH_{3II} O_{IV} J_{VI})

wird aus der schwefelsauren Lösung der Jodkresolsulfonsäure durch Chromsäure in geringem Ueberschuss ausgeschieden. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den Rückstand nach dem Trocknen auf porösem Thon aus dem gleichen Lösungsmittel oder reinigt ihn am besten durch vorsichtige Sublimation. Man erhält prachtvoll glänzende, lange, etwas biegsame, goldrothe Nadeln von schwachem Chinongeruch, welche bei 115° schmelzen und in Aether ziemlich löslich sind. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

	Berechnet für $C_7H_5JO_2$:	Gefunden:
C	33,87	34,20
H	2.01	2,30.

Unter Umständen, deren genaue Feststellung noch nicht gelungen ist, wurden einige Mal bei der Jodirung des Kaliumsalzes der Orthokresolparasulfonsäure nicht erhebliche Mengen eines in kaltem Wasser schwer löslichen, in glänzenden Blättchen und Schuppen krystallisirenden Kaliumsalzes erhalten, welches sich in Aussehen und Eigenschaften von dem Salze der Orthojodorthokresolparasulfonsäure scharf unterscheidet. Die Krystalle sind wasserfrei und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

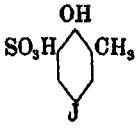
	Berechnet für $C_6JCH_3OHSO_3KH_2$:	Gefunden:
K	11,07 %	11,1 %
J	36,07 „	33,9 „

Dieses Salz schied sich bereits während des Jodirens grösstentheils aus, und in der Mutterlauge fand sich fast nur das viel leichter lösliche krystallwasserhaltige Salz der oben beschriebenen Säure.

Selbst eine ziemlich verdünnte Lösung des schwer löslichen Kaliumsalzes giebt mit $BaCl_2$-Lösung nach kurzer Zeit eine krystallinisch körnige Fällung des entsprechenden Baryumsalzes. Letzteres ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem löslich, fast unlöslich in verdünnter Chlorbaryumlösung.

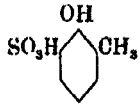
Durch Oxydation mit Chromsäure wurde kein Jodtoluchinon erhalten, sondern unter totaler Zerstörung der Substanz Jod abgespalten.

Aufklärung brachte auch hier die Behandlung mit starker Salpetersäure in der Kälte. Die von dem ausgeschiedenen Jod abfiltrirte Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen, gelblichen, krystallinischen Niederschlag eines Nitrokörpers, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 85°—86° schmolz und sich als dasselbe Dinitroorthokresol $OH_I\ CH_{3II}\ NO_{2IV}\ NO_{3VI}$ zu erkennen gab, welches auch aus der zuerst beschriebenen isomeren Jodkresolsulfonsäure erhalten wurde. Es müssen demnach Jod und die Sulfongruppe in beiden Säuren die gleichen Stellen 4 und 6 einnehmen. Da die letzterwähnte bei der Oxydation kein Jodtoluchinon ergiebt, sondern zerstört wird, so müssen wir annehmen, dass in ihr das Jod die Para- und die Sulfongruppe die Orthostelle zum Hydroxyl einnimmt, dass ihr also folgende Struktur zukommt:



Da jedoch, wie gesagt, die Bedingungen, unter denen sie erhalten wird, noch nicht festgestellt werden konnten, so muss die Frage noch offen bleiben, ob sie ihr Entstehen einer, bei der Jodirung der Orthokresolparasulfonsäure stattfindenden Atomumlagerung verdankt, oder ob ihr vielleicht

das Vorhandensein einer geringen Menge Orthokresolsulfonsäure von der Struktur:



zu Grunde liegt. Allerdings konnte bisher eine Säure von dieser Struktur in den Produkten der Sulfonirung des Orthokresols nicht beobachtet werden.

Thymol liefert beim Sulfoniren mit englischer Schwefelsäure und Jodiren der erhaltenen Sulfonsäure in der früher beschriebenen Weise eine Monojodthymolsulfonsäure, welche durch Chromsäure quantitativ in bei 58° schmelzendes, gut krystallisirendes, schön rothgelbes, in Aether leicht lösliches Monojodthymochinon übergeführt wird, wodurch sich die Parastellung von Hydroxyl und Sulfogruppe ergiebt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und zunächst auf Meta- und Parakresolsulfonsäuren ausgedehnt.

Freiburg i. Br., März 1888.

Eine Methode zur Entwicklung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Vor einiger Zeit machte ich in einer kurzen Mittheilung[1]) auf die Uebelstände aufmerksam, welche die Darstellung von Gasen durch Erwärmen fester und flüssiger Agentien mit sich bringt. Eben dieselben Gründe, welche mich damals veranlassten, nach Methoden zur bequemen Entwicklung von

[1]) G. Neumann, Ber. **20**, 1584.

schwefliger Säure und Sauerstoff unter Anwendung des Kipp'schen Apparates zu suchen, bewogen mich auch neuerdings Verfahren zur Darstellung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate auszuarbeiten.

1. Salzsäuregas. Die Darstellung des Salzsäuregases geschieht am besten aus Carnallit und conc. Schwefelsäure. Da die conc. Schwefelsäure nur allmählich auf das Mineral einwirkt, entsteht kein starker Gasstrom. Im Uebrigen ist die Entwicklung des Salzsäuregases sehr gleichmässig und dauert bei Anwendung von 0,5 Kil. Carnallit zwei bis drei Tage hintereinander an. Die Billigkeit des angewendeten Materials und die lange Dauer der Gasentwicklung gereichen dieser Methode zum besonderen Vortheil.

2. Ammoniakgas: Wirkt auf festes Kaliumhydroxyd Ammoniakflüssigkeit, so entwickelt sich ein reichlicher Strom von Ammoniakgas. Wie stark die Entwicklung ist, kann daraus ersehen werden, dass 200 Grm. Kaliumhydroxyd einen ca. 10 Stunden andauernden kräftigen Ammoniakgasstrom entbinden. Diese Art der Gaserzeugung ist durchaus nicht kostspielig, weil die nach der Entwicklung im Apparate restirende Lauge durch Erwärmen leicht von dem noch in ihr befindlichen Ammoniak befreit und dann wie jede andere wässrige Kalilauge benutzt werden kann. Da, wie schon erwähnt, die Einwirkung der angewendeten Agentien auf einander ziemlich heftig ist, so darf die Ammoniakflüssigkeit das Kaliumhydroxyd nur wenig befeuchten; anderenfalls tritt leicht stürmische Reaction ein.

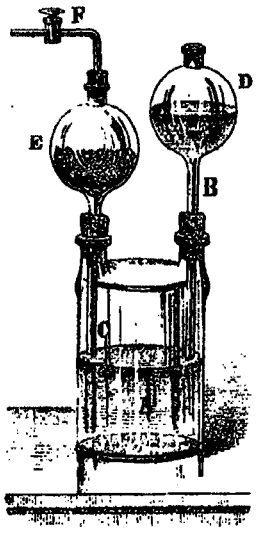
3. Stickstoff. Die Methode zur Herstellung von Stickstoff beruht auf der Oxydation von Ammoniak durch unterchlorigsaure Salze, z. B. durch Chlorkalk. Zur Gasentwicklung verwendet man mit Vortheil den Würfelchlorkalk nach Cl. Winkler[1]) und eine Mischung von gleichen Theilen conc. Ammoniak und Wasser. Da das entbundene Gas nicht reiner Stickstoff ist, so muss es durch Kalilauge und conc. Schwefelsäure gewaschen werden. Bisweilen bleibt das Gas, trotzdem es mit diesen Flüssigkeiten gereinigt ist, noch mit weissen

[1]) Ber. 20, 184.

Salmiaknebeln gemischt; die Nebel verschwinden jedoch meist, sobald das Gas noch mit warmem Wasser gewaschen wird.

Verwendet man zur Darstellung der genannten Gase, des Chlors, des Sauerstoffs und der schwefligen Säure den Kipp'schen Apparat, so macht seine Reinigung und Entleerung ziemlich grosse Schwierigkeiten, und es bedarf bei denjenigen Gasen, zu deren Entwicklung conc. Schwefelsäure gebraucht wird, einer besonderen Vorsicht, um den immerhin theuren Apparat vor dem Zerplatzen zu bewahren. Nach meinen Erfahrungen ist es viel vortheilhafter, einen anderen Apparat für die Gasentwicklungen zu benutzen, nämlich den, welchen ich in den folgenden Zeilen beschreiben werde.

Wie aus der beistehenden Figur ersichtlich ist, besteht dieser Gasentwicklungsapparat aus der zweihalsigen Woulf'schen Flasche *A*, in deren Hälse zwei Röhren *B* und *C* mittelst Gummistopfen eingepasst sind. Die Röhre *B* reicht bis zur Hälfte der Flasche, *C* aber fast bis zum Boden. An ihrem oberen Theile sind beide Röhren mit den tubulirten Kugeln *D* und *E* versehen, jedoch so, dass *D* höher als *E* zu stehen kommt. Die Kugel *E* ist durch einen mit Gummistopfen eingesetzten Hahn *F* verschliessbar.[1]) Für den Gebrauch beschicke man die Kugel *E* mit der festen Entwicklungssubstanz und giesse dann in *D*, indem der Hahn *F* geöffnet ist, so lange die betreffende Entwicklungsflüssigkeit, bis sie in der Flasche *A* das untere Ende von *B* erreicht hat. Schliesst man nun *F* und füllt noch so viel Flüssigkeit nach, bis *D* ca. ein Drittel voll ist, so ist der Apparat chargirt. Um zu verhindern, dass durch die Röhre *C* feste Substanzen



[1]) Dieser Apparat ist zu beziehen von Corn. Heinz, Aachen, Templergraben.

aus der Kugel *E* nach *A* gelangen, wird in die Kugel unter die feste Entwicklungssubstanz eine Gummiplatte eingelegt.

Es ist augenscheinlich, dass sich dieser leicht zerlegbare Apparat bedeutend besser reinigen lässt, als der Kipp'sche Apparat. Noch ein anderer Umstand gereicht dem letzteren gegenüber zum wesentlichen Vortheil, er ist billiger als jener, und gestattet, was jener Apparat nicht erlaubt, ohne grosse Umstände eine Complettirung der an ihm event. zerbrochenen Theile.

Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins;

von

C. Willgerodt und M. Ferko.

E. Fischer, der Entdecker der Hydrazine, ist bekanntlich auch der erste gewesen, der symmetrische aromatische Verbindungen dieser hochinteressanten Körperklasse in Azobenzolderivate[1]) überführte.

Die hier von uns veröffentlichte Arbeit beschäftigt sich zum grossen Theil mit Hydrazinverbindungen, die auf dem von E. Fischer angebahnten Wege dargestellt worden sind. Nach dem ursprünglich vorliegenden Plane sollten dieselben in Benzidinderivate, resp. in Abkömmlinge isomerer Benzidine[2]) durch Kochen mit Säuren übergeführt werden. Unsere Hoffnungen sind indessen in keinerlei Weise in Erfüllung gegangen, und so ist es gekommen, dass der Lauf der Reactionen der beeinflussten Körper dem ersten Theile unserer Arbeit eine ganz andere unvermuthete Richtung gegeben hat.

Im zweiten Theile dieser Publikation beschäftigen wir uns damit, klar zulegen, wie weit es uns gelungen ist, unsymmetrische aromatische Hydrazine zu erzeugen.

---

[1]) Ann. Chem. **190**, 133; **199**, 281. etc.

[2]) M. Ferko, Inauguraldissertation. Freiburg i. B. 1887.

I. Darstellung von Nitro-, Nitroso-nitro- und Nitroso-halogen-Azoverbindungen und ihrer Muttersubstanzen.

1. Ueber Pikrylphenylhydrazin und davon derivirende Nitroso-nitrazobenzole.

Das Pikrylhydrazin ist zuerst von E. Fischer[1]) dargestellt worden. Zur Gewinnung desselben liessen wir alkoholische Lösungen von 1 Mol. Pikrylchlorid und 2 Mol. Phenylhydrazin unter Erwärmung auf einander einwirken. Das erzielte, gereinigte Produkt zeigte genau den für diese Substanz angegebenen Schmelzpunkt, 181°. Eine Verbrennung davon lieferte indessen die folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	46,29 %	45,14 %
H	3,17 „	2,82 „

die auf eine Verunreinigung mit einer kohlenstoffreicheren Substanz hindeuten, da über 1% C mehr gefunden worden ist, als der Theorie entspricht. Diese Differenz, sowie die Erfahrung, die wir bereits über die leichte Umsetzungsfähigkeit des Pikrylhydrazins gemacht hatten, bestimmten uns, dasselbe in der Kälte entstehen zu lassen, um es reiner zu gewinnen. Wir verfuhren dabei folgendermassen: Das in heissem Alkohol gelöste Pikrylchlorid wurde mit soviel Alkohol verdünnt, dass es sich auch nach dem Erkalten nicht sogleich in fester Form ausschied. Diese kalte Lösung wurde in die kalte, alkoholische Phenylhydrazinlösung gegossen und unter Abkühlung mit Wasser acht Tage stehen gelassen. Die Reaction trat sofort ein; während derselben entwickelte sich Stickstoff. Das ausgeschiedene Pikrylhydrazin wurde mit kaltem Aether und kaltem Wasser nacheinander von Pikrylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin befreit, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysirt:

	Gefunden:	Berechnet:
C	45,40 %	45,14 %
H	3,06 „	2,82 „

Diese reinere Substanz unterscheidet sich von der in der Wärme dargestellten einmal durch den Schmelzpunkt,

[1]) Ann. Chem. 190, 132.

der bei 172°, also um 9° tiefer liegt, und weiter aber auch durch ihr Aussehen, sie krystallisirt in kleinen blassrothen Blättchen, während die erstere in schönen dunkelrothen erhalten wurde. Dass auch diese reinere Verbindung noch zuviel Kohlenstoff enthält, dürfte entweder von dem längeren Beisammensein derselben mit der alkoholischen salzsauren Phenylhydrazinlösung oder davon herrühren, dass bei der Darstellung des Körpers die Chloridlösung in die der Base gegossen wurde. Um reines Pikrylhydrazin zu gewinnen, muss nach unseren Erfahrungen mit der äussersten Vorsicht gearbeitet werden: man tröpfele eine kalt gehaltene alkoholische Hydrazinlösung in die kalt gehaltene Lösung des Chlorides langsam unter Umschütteln ein und vermeide somit bei jedem Moment der Reaction einen Ueberschuss der Basis. Das sich bildende salzsaure Phenylhydrazin entferne man möglichst rasch von den sich ausscheidenden Krystallen, wasche dieselben mit kaltem Wasser aus, entziehe ihnen das anhängende Pikrylchlorid mit kaltem Aether und trockne dieselben schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Exsiccator.

Dinitrosomononitrazobenzol.

Der beste, kürzeste und bequemste Weg, Pikrylhydrazin in Dinitroso-nitroazobenzol, $H_5C_6N{=}N{-}C_6H_2(NO_2)(NO)_2$, überzuführen ist der, dasselbe mit Eisessig eine kurze Zeit zu kochen. Die Umwandlung ist meistens schon nach dem Aufkochen des Eisessigs vollzogen. Aus der heissen Lösung von rothbrauner Farbe scheiden sich beim Abkühlen goldgelbe Blättchen aus, vom Schmelzp. 245°—246°, die umkrystallisirt, constant bei 247,5° schmelzen. Die mit der reinen Substanz ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Resultate:

		Gefunden:		Berechnet:
1.	C	50,12 %	C	50,53 %
	H	2,70 „		
2.	C	50,26 „		
	H	2,69 „	H	2,46 „
3.	N a)	23,15 „		
	N b)	23,26 „		
	N c)	23,42 „	N	24,56 „

Aus der rothen Eisessigmutterlauge wurde beim Abdestilliren des grössten Theiles des Lösungsmittels ein unansehnlicher, brauner Körper erhalten, der, aus Eisessig umkrystallisirt, sein Aussehen nicht änderte und bei etwa 145° schmolz.

Eine langwierigere Erzeugung des Dinitroso-nitro-azobenzols ist die, dass man Pikrylhydrazin mit conc. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure kocht. Die ursprüngliche rothe Farbe der Krystalle verschwindet dabei nach und nach und macht einer gelben Platz. Nach vierstündigem Kochen mit genannten Säuren ist die Umsetzung des Pikrylhydrazins meist vollständig beendigt und die abfiltrirte, getrocknete Verbindung ist gleich so rein, dass sie den Schmelzpunkt 246° zeigt; nach einmaligem Umkrystallisiren derselben aus Benzol oder Eisessig wird der richtige Schmelzpunkt 247,5° (uncorr.) erhalten.

Wird ein kleiner Theil Pikrylphenylhydrazin vier Stunden andauernd mit Wasser gekocht, so geht die ursprünglich rothe Farbe des Körpers in Hellbraun über, der Schmelzpunkt erhöht sich dabei bedeutend (z. B. bis auf 215°.) Schliesst man das in Rede stehende Hydrazin mit Wasser in ein Rohr ein und erhitzt dasselbe zweimal drei Stunden im Schiessofen auf 120°, so tritt die eben erwähnte Farbenveränderung ein, und der Schmelzpunkt steigt auf 231°.

Interessant sind die Beobachtungen, die wir beim Erhitzen des Phenylhydrazins in Gegenwart von Alkohol machten, sie zeigen die leichte Umsetzbarkeit jenes Körpers am besten. Kocht man Pikrylphenylhydrazin mit wenig Alkohol $^1/_2$ Stunde auf einem Asbestteller und filtrirt darauf die heisse alkoholische Lösung in ein Schälchen, so scheiden sich aus derselben sofort Krystallblättchen aus, die nach dem Trocknen als ein Gemisch zweier Körper erkannt werden, da sie theilweise roth, theilweise silberfarbig sind. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Gemisches lag bei 204°. Aus den Mutterlaugen wurde ein goldgelber Körper vom Schmelzp. 218° gewonnen. Diejenige Substanzmenge, die bei dem einmaligen Kochen mit Alkohol unverändert geblieben war, wurde nun mit soviel Alkohol versetzt, dass sie nach $^1/_4$ stün-

digem Kochen vollständig gelöst erschien. Beim Erkalten schied sich wiederum ein Gemisch eines roth- und silberfarbigen Körpers aus, das gegen 191° schmolz; die Mutterlauge aber lieferte, wie die vorige, die goldfarbige Verbindung vom Schmelzpunkt 216°.

Die vorstehenden Resultate, die wir bei der Darstellung und Verarbeitung des rothbraunen Pikrylhydrazins erhalten haben, führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das von uns erhaltene und vorzüglich verarbeitete Pikrylhydrazin vom Schmelzp. 181° ist ein Gemenge verschiedenartiger Körper, sehr wahrscheinlich enthält dasselbe neben Trinitrohydrazobenzol Nitrosodinitrohydrazobenzol:

	Berechnet für Trinitrohydrazobenzol:	Gefunden:	Berechnet für Nitrosodinitro-hydrazobenzol:
C	45,14 %	46,29 %	47,52 %
H	2,82 „	3,17 „	2,97 „

Selbstverständlich berechtigt diese Analyse auch zu der Annahme, dass ein Gemisch von Trinitrohydrazobenzol und Dinitrosonitro-azobenzol etc. vorliege.

2. Die Körper, die beim Kochen des gedachten Ausgangsmaterials mit Alkohol isolirt werden können, sind scheinbar zum Theil Abkömmlinge der von vornherein vorhandenen Substanzen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich unter ihnen neben Trinitrohydrazobenzol Nitrosodinitrohydrazobenzol und Nitrosodinitro-azobenzol befinden.

3. Die Entstehung des Dinitrosonitroazobenzols aus dem rothbraunen Trinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Säuren ist bisher nicht vollkommen aufgeklärt. Aus dem Nitrosodinitrohydrazobenzol würde dasselbe durch Wasserabspaltung hervorgehen können:

$$H_5C_6—\underset{H}{N}—\underset{H}{N}—C_6H_2(NO)(NO_2)\underset{O}{NO}.$$

Dagegen könnte es aus dem Trinitrohydrazobenzol nur dadurch resultiren, dass neben jener Wasserabspaltung eine zweite Reduction von Statten ginge, veranlasst durch die Einwirkung von Pikrylhydrazin auf Nitrosodinitroazobenzol.

Zur Klarlegung der hier obwaltenden Vorgänge ist noch eine ganze Reihe von Versuchen auszuführen, die zum Theil bereits in Angriff genommen sind.

Dinitrosomononitroazobenzolsulfonsäure.

Diese Sulfonsäure wird erhalten, wenn man 5 Grm. Dinitrosonitroazobenzol mit 15 Grm. englischer und 15 Grm. rauchender Schwefelsäure in einem Kolben so lange im Oelbade auf 220°—230° erhitzt, bis sich ein Tropfen des Gemisches klar in Wasser auflöst. Sobald dies der Fall ist, giesse man das Gemisch vorsichtig in die zwei- bis dreifache Menge kalten Wassers, woraus sich der grösste Theil der Sulfonsäure als dicke, schlammige Masse von hellgelber Farbe ausscheidet. Die so gewonnene, auf Thontellern getrocknete Säure wurde wiederholt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, umkrystallisirt, wobei als erste Fraction hellgelbe Nädelchen, aus der Mutterlauge jedoch solche von graubrauner Farbe erhalten wurden. Diese Sulfonsäure konnte nicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden, weil es nicht gelang, sie ganz und gar von den beigemengten anorganischen Verunreinigungen zu trennen; sie schmilzt noch nicht bei 360°; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie plötzlich. Das Baryumsalz der Dinitrosomononitroazobenzolsulfonsäure lässt sich in der Weise erzeugen, dass man eine conc. Lösung von essigsaurem Baryt mit einer solchen der Sulfonsäure zusammengiesst. Bei der Vereinigung der Lösungen fällt das Salz aus. Aus Eisessig umkrystallisirt, wird es in Form gelblicher Blättchen erhalten.

Die Baryumbestimmung ergab 15,21% Ba, berechnet wurden 15,84%.

2. Ueber α-Dinitrophenyl-phenylhydrazin und davon derivirende Verbindungen.

Bezüglich des α-Dinitrohydrazobenzols giebt E. Fischer[1]) nur an, dass es analog dem Pikrylphenylhydrazin bei Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin entstehe; über die Eigenschaften: Aussehen, Schmelzpunkt etc. dieses Körpers scheint indessen bisher nichts veröffentlicht zu sein.

Nach vielfach angestellten und oft misslungenen Ver-

[1]) Ann. Chem. 190. 134.

suchen haben wir endlich herausgefunden, dass sich das α-Dinitrohydrazobenzol mit Sicherheit gewinnen lässt, wenn man α-Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin in der Kälte zur Einwirkung bringt. 5 Grm. fein pulverisirtes α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) wurden in einem Kölbchen mit Alkohol übergossen und darauf mit 5,5 Grm. Phenylhydrazin (entsprechend etwas mehr als 2 Mol.) versetzt. Das verkorkte Kölbchen wurde acht Tage lang unter öfterem Umschütteln in einem Gefässe mit kaltem Wasser gekühlt. Sofort nach dem Zufügen des Phenylhydrazins zu dem nur theilweise im Alkohol gelösten α-Dinitrochlorbenzol trat eine kirschrothe Färbung ein, der bald eine Entwicklung kleiner Gasbläschen folgte. Bei einem späteren, in gleicher Weise ausgeführten Versuche wurde das Gas aufgefangen und untersucht; dasselbe brennt nicht, vermag keine Verbrennung zu unterhalten und trübt auch Barytwasser nicht, es muss somit wohl als Stickstoff angesprochen werden.

Noch sei bemerkt, dass sich bei den so ausgeführten Versuchen schon nach einigen Stunden des Beisammenseins der auf einander einwirkenden Substanzen Krystalle ausscheiden, die zum grössten Theil aus salzsaurem Phenylhydrazin bestehen. Nach achttägigem Stehen war die Ausscheidung derselben beträchtlicher geworden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und damit durchgeschüttelt. Das salzsaure Phenylhydrazin geht hierbei in Lösung; es fällt aber, und zwar vollkommen, wenn man noch eine genügende Menge Wasser zusetzt, ein körniger, ziegelroth aussehender Körper aus, der mit etwas Schmiere durchsetzt ist. Nachdem diese Masse durch Filtration von der salzsauren Phenylhydrazinlösung getrennt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen worden ist, bis dasselbe beim Abfluss neutral reagirt, löst man sie in heissem Alkohol auf und gewinnt daraus beim Erkalten schöne rothe Blättchen, die ihrem Aussehen nach dem Azobenzol ähneln und den Schmelzpunkt 120° besitzen. Diese Substanz repräsentirt das α-Dinitrohydrazobenzol, $H_5C_6.(NH)_2.C_6H_3(NO_2)_2$, wie die folgenden Analysen beweisen:

		Gefunden:		Berechnet:
1.	C	53,14 %	C	52,55 %
2.	C	52,97 „		
1.	H	4,1 „	H	3,65 „
2.	H	3,81 „		
3.	N	20,38 „	N	20,44 „ .

Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das Dinitrohydrazobenzol gewonnen wird, liefern beim Einengen eine kirschrothe Masse, die nach vollständigem Abdunsten des Alkohols pechartig erscheint; dieselbe ist noch nicht untersucht worden.

Dinitroazobenzol. Wird in eine concentrirte, heisse, alkoholische Lösung des Dinitro-hydrazobenzols in kleinen Portionen und unter Umschütteln so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis dasselbe nicht mehr zu Quecksilber reducirt wird, so geht die Hydrazoverbindung in die Azoverbindung über.

α-Dinitroazobenzol krystallisirt aus Alkohol in feinen, rothen Nädelchen, die zwischen 116°—117° (uncorr.) schmelzen. Der Körper wurde analysirt:

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,26 %	52,94 %
H	3,13 „	2,94 „

Dinitroso-azobenzol.

Das Dinitrosoazobenzol wird in ganz analoger Weise wie das Dinitroso-nitroazobenzol dargestellt. Kocht man eine Lösung von Dinitrohydrazobenzol in Eisessig 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung von rothbrauner Farbe kurze braune Nadeln vom Schmelzp. 175° aus. Die Mutterlaugen hinterlassen nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Eisessigs eine verschmierte, braune Masse. Nach dem Reinigen des Dinitroso-azobenzols durch Umkrystallisiren aus Wasser und weiter aus Alkohol nimmt es eine lichtere Farbe an, sein Schmelzpunkt bleibt aber 175° (uncorr.) Eine Analyse, die von diesen Nädelchen ausgeführt wurde, ergab für Dinitrosoazobenzol passende Werthe:

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,08 %	60,00 %
H	3,50 „	3,33 „
N	23,12 „	23,33 „

Auch dieser Körper lässt sich durch Kochen des Dinitrohydrazobenzols mit Salzsäure, sowie auch mit Wasser allein, erzeugen. Wird ein kleiner Theil des Ausgangsmaterials mit Wasser gekocht, so nehmen die rothen Blättchen schon nach achtstündiger Behandlung eine hellgelbe Färbung an. Wird der entstandene Körper aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so wird er in schönen, seideglänzenden, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 175° gewonnen.

Wichtig zur Kenntniss der Nitrohydrazobenzole und ihrer Abkömmlinge ist noch der folgende Versuch. Ungefähr 2 Grm. Dinitrohydrazobenzol wurden in einem Kölbchen mit Alkohol übergossen und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten wurde der grösste Theil als unveränderte Substanz in schönen rothen Blättchen vom Schmelzp. 120° abgeschieden. Wurde darauf die Mutterlauge auf dem Wasserbade bis zu $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingeengt, so lieferte sie schon während des Erwärmens braun gefärbte, feine Nädelchen, die getrocknet bei 171° schmolzen, und somit mit Dinitrosoazobenzol identisch sind. Eine alkoholische Lösung der Nadeln liess eingetragenes Quecksilberoxyd selbst nach längerem Kochen unverändert. Durch Auflösen dieser Verbindung in grossen Mengen heissen Wassers und Filtriren durch ein geheiztes Filter gelang es, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 175° zu erzielen.

Weiter lieferte jene eingedampfte Mutterlauge nach 24stündigem Stehen in der Kälte dicke, rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 118°, die Quecksilberoxyd reducirten und somit sicherlich ein Hydrazobenzolderivat repräsentirten. Der letzte Rest der alkoholischen Lösung hinterliess nach dem vollständigen Abdunsten des Alkohols ein rothbraunes Pech.

Was die Entstehung des Dinitrosoazobenzols anbetrifft,

so ist darüber zu sagen, dass sich dieselbe sicherlich in ganz analoger Weise wie die der Dinitrosomononitroverbindung vollzieht.

Beim Ueberblicken der in diesem Capitel aufgeführten Analysen ergiebt sich, dass nur das Dinitrosoazobenzol vollkommen rein vorlag, dass dagegen die Muttersubstanz desselben, sowie das aus derselben hervorgehende Dinitroazobenzol durch eine kohlenstoffreichere Verbindung verunreinigt sein musste. Sehr wahrscheinlich enthalten beide Körper geringe Mengen von Dinitrosoazobenzol.

Dass es schwierig ist, chemisch reines Dinitro-hydrazobenzol darzustellen, dafür sprechen ganz besonders auch unsere Versuche über die Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin in der Wärme. Arbeitet man bei gewöhnlichem Druck, so erhält man nach kurzem Kochen der reagirenden Verbindungen rothe, syrupartige bis pechige Massen, die schwierig zu reinigen sind. Wenngleich eine Analyse eines solchen gereinigten und getrockneten Peches darauf hindeutet, dass Nitrosonitrohydrazobenzol vorliegen könnte:

	Gefunden:	Berechnet:
C	56,71 %	55,82 %
H	4,08 „	3,88 „ „

so ist das Vorhandensein desselben doch nicht mit Sicherheit erwiesen; denn der pechartige Körper liefert wohl beim Kochen mit Eisessig, sowie bei seiner Sublimation (Erhitzen) zum grossen Theil Dinitrosoazobenzol; aber bei der Oxydation desselben mit Quecksilberoxyd wurde nicht Nitrosonitroazobenzol, sondern Dinitroazobenzol erhalten.

Beim Erhitzen von α-Dinitrochlorbenzol, Phenylhydrazin und Alkohol im geschlossenen Glasrohre bei einer Temperatur von 120°—130° erhält man als Hauptprodukt Dinitrosoazobenzol (Schmelzp. 175°).

Somit deuten auch hier alle unsere gemachten Erfahrungen darauf hin, dass sich ein reines Dinitrohydrazobenzol nur in der Kälte und zwar in der Weise erzeugen lässt, dass man die alkoholische Lösung der Base in die Lösung des Chlorides unter Umschütteln eintröpfelt. Ob dasjenige Lösungsmittel als das beste anzusehen ist, das sich am

schnellsten verdunsten lässt, soll experimentell nachgewiesen werden.

Bei den nunmehr anzustellenden Versuchen zur Erzeugung von Nitrosohydrazoverbindungen soll bei verschiedenen Wärmegraden in der Weise gearbeitet werden, dass die Lösung des Chlorides in die der Base getröpfelt wird, so dass dieselbe jederzeit, auch am Schlusse des Versuches, im Ueberschuss vorhanden ist.

3. Ueber Orthonitro-metachlorhydrazobenzol und davon derivirende Verbindungen.

Das **Orthonitrometachlorhydrazobenzol** wird ebensowohl beim Arbeiten in der Kälte als auch in der Wärme gewonnen, wenn man z. B. 3 Grm. Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol mit 3,3 Grm. Phenylhydrazin und etwas Alkohol behandelt. Beim Zusammentreffen dieser Substanzen tritt sofort Dunkelfärbung ein, begleitet von einer Entwicklung kleiner, farbloser Gasbläschen, die bei der Prüfung als Stickstoff erkannt wurden. Die Umsetzung der aufeinander einwirkenden Körper verläuft somit ganz normal, denn es scheidet sich o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol aus, und die sich abspaltende salpetrige Säure wird zu Stickstoff reducirt.

Das o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol ist ein fester, rothe kurze Prismen bildender Körper, der sich aus Alkohol und Aether umkrystallisiren lässt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 139°—140° (uncorr.). Eine Verbrennung und Chlorbestimmung lieferten das folgende Resultat:

	Gefunden:	Berechnet:
C	54,59 %	54,65 %
H	4,17 „	3,8 „
Cl	13,67 „	13,47 „

Darstellung und Eigenschaften des **Orthonitrometachlor-azobenzols.** Trägt man in eine heisse alkoholische Lösung der obigen Hydrazoverbindung so lange gelbes Quecksilberoxyd ein, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird und trennt darauf die Lösung durch Filtriren vom Quecksilber, so scheiden sich aus dem alkoholischen Filtrat sehr

bald Nädelchen von rother Farbe und dem Schmelzp. 94° aus; dieselben entsprechen der Formel:

$$H_5C_6 . N \underset{1}{=} N . \underset{1\ :\ 2\ :\ 5}{C_6H_3(NO_2)Cl}:$$

Gefunden:	Berechnet:
C 55,14 %	55,07 %
H 3,43 „	3,06 „ .

Orthonitrosometachlorazobenzol entsteht wie die übrigen in dieser Arbeit erwähnten Nitrosoverbindungen dadurch, dass die entsprechende Hydrazoverbindung mit Säuren oder Wasser gekocht wird. Durch sechsstündiges Erhitzen des Orthonitrometachlorhydrazobenzols mit Wasser oder einhalbstündiges Erhitzen mit Eisessig verliert sich die rothe Farbe und geht in eine gelblichweisse über. Aus der Eisessiglösung lässt sich auf Wasserzusatz ein weisser Körper ausfällen, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und den Schmelzp. 136°—137° (uncorr.) zeigt. Den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen besitzt auch das durch Kochen mit Wasser erhaltene Produkt, wenn es aus Wasser umkrystallisirt wird.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab auf Orthonitrosometachlorazobenzol

$$C_6H_5 . N \underset{1}{=} N . \underset{1\ :\ 2\ :\ 5}{C_6H_3(NO)Cl}$$

stimmende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet:
C 58,65 %	58,66 %
H 3,68 „	3,26 „

An den Schluss des ersten und zwar des Haupttheiles dieser Arbeit angelangt, sei bemerkt, dass der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Menge das unsymmetrische o-Dinitrobrombenzol, $C_6H_3\underset{4\ :\ 3\ :\ 1}{(NO_2)(NO_2)Br}$, auf Phenylhydrazin zur Einwirkung gebracht hat, und dass derselbe beabsichtigt, die Reaction auch auf andere Hydrazine und Nitrohalogenverbindungen mit beweglichen Radicalen auszudehnen.

II. Versuche zur Darstellung isomerer Nitrophenylphenylhydrazine.

Durch Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Nitrohalogenbenzolen, die ein bewegliches Halogenatom oder

eine in Gegenwart von Basen substituirbare Nitrogruppe aufzuweisen haben, hofften wir zu den unsymmetrisch substituirten Phenylhydrazinen zu gelangen.

Durch unsere Versuche hat sich indessen ergeben, dass sich Hydrazinverbindungen auf diesem Wege sehr wahrscheinlich aus dem Grunde nicht gewinnen lassen werden, weil die Nitrogruppen des in die Base eintretenden Radicals die restirenden Wasserstoffatome der Hydrazingruppe oxydiren.

Werden z. B. 5 Grm. salzsaures Phenylhydrazin in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 8,6 Grm. Pikrylchlorid auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, so scheidet sich schon während dieser Zeit ein fester Körper ab. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, abgesogen, und darauf der goldgelbe Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgeschüttelt, um etwa noch vorhandenes Pikrylchlorid oder salzsaures Phenylhydrazin zu entfernen. Der so gewonnene und getrocknete Körper zeigte den Schmelzpunkt 225°. Durch unablässiges Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig wurde der Schmelzpunkt nach und nach bis auf 238° gesteigert. Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher der Körper vom Schmelzp. 225° erhalten worden war, schied nach dem Einengen eine in Blättchen krystallisirende Substanz aus, die bei 218° schmolz und die ihren Schmelzpunkt nach dem Kochen mit Eisessig beibehielt. Am Schlusse des Eindampfens lieferten jene Mutterlaugen pechartige Massen, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Die goldgelben Blättchen: 1. vom Schmelzp. 225° und 2. vom Schmelzp. 238° lieferten bei der quantitativen Bestimmung fast dieselben Zahlen, die der Formel $C_{12}H_7N_5O_7$ entsprechen:

Gefunden:				Berechnet:
	1.		2.	
C	50,77 %	C	50,50 %	50,53 %
H	2,85 „	H	2,70 „	2,46 „
	—	N	24,53 „	24,56 „

Wenngleich dieser Körper bezüglich seines Aussehens und hinsichtlich seiner Löslichkeit in Eisessig und Benzol

dem Dinitrosonitroazobenzol vollkommen gleicht, so ist es doch immerhin möglich, dass derselbe mit jenem nicht identisch, sondern isomer ist. Zu dieser Annahme berechtigen indessen bis jetzt nur der um 9° tiefer liegende Schmelzpunkt und die Darstellungsweise der Blättchen.

Der leitende Grundgedanke bei der Ausführung des obigen Versuches war der, mittelst Salzsäure den am stärksten basischen Punkt des Phenylhydrazins zu besetzen und dadurch dem Pikryl den Weg zur Imidgruppe der Base zu bahnen. Unsere Absicht war also die, zunächst eine Umsetzung im folgenden Sinne zu erzielen:

$$H_5C_6N - NH_2, HCl + C_6H_2(NO_2)_3.$$
$$\quad\quad\quad

Ueber Dijodphenolsulfonsäure.

Antwort auf die Abhandlung von E. Ostermayer „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen"; von

Fr. Kehrmann.

Da Hr. Ostermayer in seiner vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung[1]) die in meiner 1. Mittheilung über Jodphenolsulfonsäuren gemachten Angaben als zutreffend anerkennt, so habe ich keine Veranlassung, auf den experimentellen Theil derselben nochmals zurückzukommen. Bedauern muss ich nur, dass mir die „an competenter Stelle niedergelegten" Beobachtungen des Hrn. Ostermayer, welche mit den meinigen übereinstimmen sollen, nicht bekannt geworden sind. Bekannt waren mir lediglich die Angaben Dr. Lassars, die Angaben des Trommsdorff'schen Preiscourants, sowie der Inhalt der erwähnten Patentschrift. Wie aus meiner 1. Mittheilung ersichtlich, stimmen weder meine noch die von Hrn. Ostermayer neuerdings[1]) mitgetheilten Beobachtungen damit überein. Wenn nun Hr. Ostermayer glaubt, in den von mir veröffentlichten Thatsachen „schwere Vorwürfe" sehen zu müssen, so habe ich dagegen keineswegs die Absicht gehabt, ihm solche zu machen, und weiss auch in der That nicht, worin dieselben bestehen, da es mir ferne liegt, den Nachweis eines Irrthums als Grund hierzu anzusehen.

Ich kann ferner nicht umhin, meiner Verwunderung darüber Ausdruck zu geben, dass Hr. Ostermayer in der noch dazu sehr auszugsweisen Wiedergabe des Wortlautes einer Patentschrift als eines jedem Interessenten zugänglichen Schriftstücks die Veröffentlichung einer vertraulichen Privatmittheilung erkennen will. Ich habe dies durchaus nicht in diesem Sinne, sondern lediglich dahin aufgefasst, dass es Pflicht eines jeden Arbeiters auf dem Gebiete unserer Wissenschaft ist, von den Veröffentlichungen eventueller Mitarbeiter auf gleichem Gebiet Notiz zu nehmen. Hr. Ostermayer

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 213.

scheint überhaupt die Tendenz meiner Mittheilungen miss-zuverstehen, deren Zweck lediglich der ist, mir das Recht des wissenschaftlichen Weiterarbeitens auf diesem von mir ganz unabhängig angebautem Gebiete zu wahren. Sodann weise ich darauf hin, dass auch ohne die Erwähnung der Patentschrift, nur auf Grund der Angaben Dr. Lassars und des Trommsdorff'schen Preisverzeichnisses eine Richtigstellung der Thatsachen am Platze war.

Schliesslich kann ich unmöglich Veranlassung nehmen, in der Weise, wie es Hr. Dr. Ostermayer für angebracht hält, des Weiteren auf die Geschichte der Jodphenolsulfonsäure einzugehen, da diese ohne Zweifel die Hrn. Fachgenossen nicht interessiren würde und auch leicht zu Auseinandersetzungungen führen könnte, die nicht an diesen Ort gehören. Auch über die Priorität der Entdeckung will ich nicht streiten. Die Sache liegt, wie Hr. Ostermayer zugeben wird, so, dass wir beide ganz unabhängig zu den betreffenden Körpern gelangt sind, und natürlich habe ich keine Veranlassung mit der Publikation meiner Resultate hinter dem Berge zu halten. Der Bemerkung Hrn. Ostermayers gegenüber, dass ich die Beschreibung solcher Verbindungen angekündigt hätte, welche, wie mir aus der Patentschrift bekannt, von seiner Firma bereits dargestellt seien, sehe ich mich gezwungen, nochmals ausdrücklich zu betonen, dass ich die fraglichen Körper ganz unabhängig von ihm dargestellt und untersucht habe, und auf meine beiden bis jetzt veröffentlichten Mittheilungen zu verweisen. Im Uebrigen beabsichtige ich nicht, wie auch bereits aus meiner 1. Mittheilung hervorgeht, mich speciell auf die auch von Ostermayer dargestellten Körper zu beschränken, sondern die Untersuchung nach und nach auf alle besser bekannten Phenolsulfonsäuren auszudehnen. Es wird sich im Verlaufe dieser Untersuchungen ergeben, ob bei der Substitution des Benzolwasserstoffes durch Jodatome im Allgemeinen die gleichen Substitutionsregeln Geltung haben, die auch bei der Substitution anderer Atome oder Radicale erkannt worden sind, und inwieweit die eigenthümliche Natur des Jodatomes hier Modificationen bedingt.

Freiburg i. B., im März 1888.

Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms;

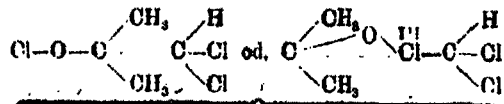
von

C. Willgerodt und Ad. Genieser.

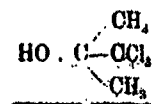
I. Darstellung und Charakteristik zweier isomerer Acetonchloroforme mit Berücksichtigung der dabei entstehenden Nebenprodukte.

Schon bei der Entdeckung des Acetonchloroforms[1]) hat der eine von uns nicht unerwähnt gelassen, dass dasselbe bei seiner Darstellung zunächst in Form eines Oeles entsteht, und dass dieser Aggregatzustand, der nach der trocknen Destillation selbst der reinen Substanz noch eigen ist, erst dann überwunden wird, wenn dieselbe direct oder indirect mit Wasser in Berührung kommt. Einmal fest geworden, ist das Acetonchloroform nicht wieder bleibend zu verflüssigen.

Eine längere Zeit haben wir das zuerst entstehende Oel nur für einen physikalischen Zustand des festen Acetonchloroforms angesehen; durch die Resultate neuerer Arbeiten haben wir uns indessen überzeugen müssen, dass jene Ansicht unhaltbar ist, dieselben zwingen zu der Annahme zweier chemisch isomerer Verbindungen. Wir haben somit von nun an ein flüssiges und ein festes Acetonchloroform zu unterscheiden, wovon dem festen die Formel zukommt, die demselben bisher gegeben worden ist: es ist das Trichlorid der Oxyisobuttersäure; die flüssige Substanz dagegen ist keine Hydroxy-, sondern sehr wahrscheinlich eine Chloroxyverbindung. Zur besseren Orientirung seien die Formeln nebeneinander gestellt:



Flüssiges od. Chloroxyacetonchloroform.



Festes oder Hydroxyacetonchloroform.

[1]) Ber. 1881, 2475.

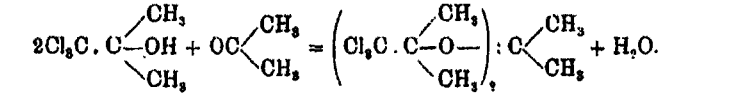
Darstellung des flüssigen Acetonchloroforms und der dabei auftretenden Nebenprodukte.

Die Darstellung des flüssigen Acetonchloroforms haben wir jetzt insofern modificirt, dass wir bei der Synthese desselben nicht mehr wie früher einen Ueberschuss von Aceton, sondern einen solchen von Chloroform anwandten. Wir beabsichtigten durch diese Abänderung eine Verringerung der Condensationsprodukte, die Schützung der sich bildenden Chloride gegen die Einwirkung des Kaliumhydroxydes und damit die Darstellung des Acetonchloroforms im grösseren Maassstabe. Man erhält in der That gute Ausbeuten von dem Additionsprodukt, wenn man 500 Grm. Aceton mit 1000 Grm. Chloroform in einem so grossen Kolben vereinigt, dass derselbe nur bis zur Hälfte gefüllt ist, und in dieses Gemisch innerhalb $2^1/_2$ Tagen nach und nach 300—350 Grm. gepulvertes Kaliumhydroxyd einträgt. Der Kolben muss während der Reaction fortwährend durch kaltes Wasser gekühlt und der Inhalt desselben von Zeit zu Zeit tüchtig umgeschüttelt werden. Es genügt indessen, ihn locker mit einem Korke zu verschliessen. Nach beendigtem Kalizusatz lasse man das Gemisch noch $1^1/_2$ Tage beisammen und filtrire darauf die Flüssigkeit von dem festen weissen Rückstande ab; derselbe enthält, sobald er mit Aether ausgewaschen ist, um die letzten Spuren des flüssigen Acetonchloroforms daraus zu entfernen, ausser den anorganischen Substanzen fast nur Acetonaloxyisobuttersäure, dazu geringe Mengen von Acetonsäure. Die Acetonoxyisobuttersäure dagegen fehlte gänzlich; dieselbe scheint sich, wenn nach der soeben beschriebenen Darstellungsmethode gearbeitet wird, nicht zu bilden.

Um das flüssige Acetonchloroform aus der durch Filtration gewonnenen Flüssigkeit rein darzustellen, destillirt man zunächst im Wasserbade die grössten Mengen des nicht vereinigten Acetons und Chloroforms ab und unterwirft darauf das zurückbleibende schwere, farblose Oel der fractionirten Destillation. Schon bei der ersten Operation erhält man zwischen 165° — 172° ziemlich reines, flüssiges

Acetonchloroform. Wird die Rectification des Oeles dieser Fraction zum zweiten Male wiederholt, so destillirt bei 170° (uncorr.) der grösste Theil desselben über und repräsentirt nun die chemisch reine, flüssige Verbindung. Alle niedriger siedenden Fractionen sind Gemische von Acetonchloroform und Chloroform, dieselben werden mit neu gewonnenem Schweröl vereinigt, um wiederum rectificirt zu werden.

Ausser dem flüssigen Acetonchloroform wurde noch eine gegen 180° siedende dickliche Flüssigkeit von niederem Chlorgehalt erhalten. Es liegt nahe, in dieser Substanz ein Condensationsproduct des festen Acetonchloroforms und des Acetons, nämlich das Acetonaloxyisobuttersäurehexachlorid zu vermuthen, gebildet nach folgender Gleichung:



Die von diesem Körper nach der Carius'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmungen sprechen für diese Ansicht:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{11}H_{16}O_2Cl_6$:
Cl	54,6 %	54,47 %.

Der eine von uns wird die Verbindung noch genauer untersuchen und durch die Bestimmung ihrer Dampfdichte, Verbrennung und Verseifung constatiren ob sie das Hexachlorid der von ihm entdeckten und mit dem Hrn. Dr. Dürr genauer untersuchten Acetonaloxyisobuttersäure ist.

Zur Charakteristik des flüssigen Acetonchloroforms wollen wir im Folgenden die Eigenschaften dieses interessanten Körpers angeben und dasselbe mit der festen Verbindung vergleichen. Das frisch bereitete, flüssige Acetonchloroform ist eine vollkommen farblose, dicklich ölige Flüssigkeit, die constant und unverändert bei 170° (uncorr.) überdestillirt. In geschlossenen Röhren, vor Feuchtigkeit und Licht geschützt, scheint es für immer flüssig zu bleiben; wir haben zum wenigsten constatirt, dass es nach 12 monatlichem Stehen noch unverändert vorhanden war. Gegen das Licht ist diese Verbindung sehr empfindlich, es färbt sich, von demselben getroffen, dunkler und dunkler und wird schliesslich dunkel schwarzbraun, ohne scheinbar seine

procentische Zusammensetzung zu ändern. Eine Probe flüssigen Acetonchloroforms wurde in ein Röhrchen, aus dem die Luft durch wasserfreien Aetherdampf verdrängt worden war, eingeschmolzen; vor jedem Lichtstrahl geschützt, zeigte es sich nach 2 Monaten noch vollkommen farblos, darauf dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, war es schon nach 2 Tagen gelbbraun gefärbt. Wird das so gefärbte Acetonchloroform destillirt, so zerlegt es sich zum Theil in das ursprünglich farblose, sowie in ein viel höher siedendes, dunkelbraunes, schwer fliessendes Oel, das erst bei ca. 200° dünnflüssig wird, ein Produkt, das sich selbst im Vacuum nicht unzersetzt überdestilliren lässt. Die procentische Zusammensetzung der durch Lichtwirkung entstandenen Verbindung ist die des ursprünglich flüssigen Acetonchloroforms. Die folgenden Chlorbestimmungen sind von einem ganz dunklen Produkt ausgeführt worden:

		Gefunden:		Berechnet:
1.	Cl	59.6 %	Cl	60.0 %.
2.	Cl	59,6 „		

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass das flüssige Acetonchloroform sehr wahrscheinlich durch das Sonnenlicht polymerisirt wird. Das feste Acetonchloroform ist lichtbeständig.

Wird das flüssige Acetonchloroform auf Wasser gegossen oder an die feuchte Luft gebracht, so findet, wie der eine von uns bereits nachwies, unter Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Wasser der Uebergang in die feste Verbindung statt. Im Hinblick auf die mannigfachen physikalischen und chemischen Verschiedenheiten der beiden zu vergleichenden Körper, ist es vollkommen ausgeschlossen, dass in ihnen nur physikalische Modificationen vorliegen. Die chemischen Wandlungen derselben führen vielmehr zu der Erkenntniss, dass das flüssige und feste Acetonchloroform chemisch isomer sind.

Während das feste Acetonchloroform neutral reagirt, röthet das flüssige blaues Lackmuspapier. Es ist indessen schwierig nachzuweisen, ob diese Reaction demselben eigen ist, oder ob sie von Spuren anhängender oder sich bildender Säuren veranlasst wird. Sicher ist, dass die flüssige Verbindung äusserst zerstörend auf organische Körper einwirkt;

so werden Korke davon zerfressen und Leinen- sowie Wollfasern stark angegriffen. Das feste Acetonchloroform äussert auf genannte Substanzen keinen oder doch nur einen geringen Einfluss. Das flüssige Acetonchloroform ist auch giftiger als das feste, wenige Tropfen desselben auf die Zunge eines Kaninchen gebracht, genügen, um dasselbe sehr rasch zu tödten. Ueber physiologische Wirkungen des festen Acetonchloroforms wurde schon früher[1]) berichtet

Werden Proben vom festen und flüssigen Acetonchloroform in Röhren eingeschlossen und auf höhere Temperatur erhitzt, so ergiebt sich das Folgende: Bei 250° bleiben beide Verbindungen unverändert, bei 280° dagegen beginnt das feste Additionsprodukt sich zu zersetzen und zeigt bei 300° bereits eine starke Verkohlung, während das flüssige Acetonchloroform bei 300° noch keine, bei 315° nur ganz geringe Zersetzung erleidet.

II. Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol, Toluol und p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid.

Beim Abschluss der hierher gehörenden Versuche hat sich ergeben, dass beide Acetonchloroforme zu den Abkömmlingen der festen Verbindung führen, dass also das flüssige während der Reaction in das andere übergeht.

a) Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol.

1. Flüssiges Acetonchloroform. Alle diesbezüglichen Versuche stimmen darin überein, dass dieses Chlorid der Fettreihe stets mit einem Ueberschuss von Benzol versetzt wurde (auf 1 Mol. Acetonchloroform wurden 5—6 Mol. Benzol verwendet), sie unterscheiden sich aber durch die Gewichtsmengen des zugefügten Aluminiumchlorides, sowie die Reactionsdauer.

Nachdem constatirt worden war, dass bei einem Zusatz von 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Acetonchloroform nach 3tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Umsetzung noch nicht vollständig beendigt war wurden bei einem

[1]) Tageblatt d. 57. Versamml. deutscher Naturf. u. Aerzte zu Magdeburg, S. 304

zweiten Versuche $1^1/_2$ Mol., bei einem dritten 2 Mol. Aluminiumchlorid zur Condensation der genannten Verbindungen angewandt. Auf diesem Wege wurde nun festgestellt, dass die Reaction selbst dann noch langsam von Statten geht, wenn man das Acetonchloroform-Benzol-Gemisch vom Anfange an mit der auf 2 Mol. Aluminiumchlorid berechneten Menge dieser Substanz versetzt. Die Umsetzung naht erst ihrem Ende, wenn man den das Reactionsgemisch bergenden Kolben 14—21 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu den auf einander einwirkenden Substanzen schädigte die Reaction. Die Verarbeitung der entstehenden Körper ist die gewöhnliche. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird schliesslich ein helles, schweres Oel erhalten, das durch einen intensiven Pilzgeruch ausgezeichnet ist, und im Destillirgefäss bleibt eine braune harzige Masse zurück, die sich leicht in Aether löst, aber durch denselben nicht gereinigt werden kann. Nach mehrmaligem Auswaschen ist dieser Rückstand vollständig chlorfrei. Auf höhere Temperatur erhitzt, wird dieses Harz dünnflüssig und destillirt gegen 400° unter theilweiser Zersetzung.

Alle bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Oele wurden vereinigt, da sie in geringerem oder grösserem Maasse auf Chlor reagirten. Nach ihrer Trennung von Wasser durch Scheidetrichter und Chlorcalcium wurden sie der fractionirten Destillation unterworfen, um die letzten Reste von Acetonchloroform und Benzol zu entfernen, und die neu entstandenen Körper zu isoliren. Das über 200° übergehende Destillat war frei von den Ausgangsmaterialien und wurde weiter zu reinigen, mechanisch zu zerlegen gesucht. Schwierig war es, diesem hochsiedenden Oele die letzten Spuren vom anhaftenden Wasser zu entziehen. Wir gelangten nur dadurch zum Ziele, dass wir dasselbe eine längere Zeit mit Chlorcalcium kochten. Das darauf beim Destilliren übergehende Oel hatte keinen constanten Siedepunkt. Die continuirlich zwischen 220°—300° übergehende Fraction enthielt 20,37% und 20,59% Chlor. Der Formel $(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_5)_2$ entsprechen 13,63% Cl. der Formel

$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . C_6H_5$ dagegen 32,42% Cl. Durch jene Analysen wurde somit bewiesen, dass ein Gemisch verschiedener Körper vorlag. Die Trennung derselben ist mühsam und langwierig; sie gelang uns nur theilweise, und zwar dadurch, dass 8—10 Mal sehr sorgfältig in eigens construirten Apparaten fractionirt wurde. Auf solche Weise wurde als umfangreichste Fraction ein bei 239° (uncorr.) constant siedendes, ganz klares, fast farbloses Oel: der **Diphenylmonochlorpseudobutylalkohol** $(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_5)_2$ erhalten. Die folgenden Ergebnisse von Verbrennungen und Chlorbestimmungen beweisen die Existenz dieser Verbindung:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	73,41%	73,37%	73,7 %
H	6,92 „	7,01 „	6,58 „
Cl	13,19 „	13,34 „	13,63 „

Die höher und tiefer siedenden Fractionen konnten wegen der geringen Mengen der vorliegenden Substanzen zunächst nicht vollkommen gereinigt werden. Die damit ausgeführten Chlorbestimmungen deuten indessen darauf hin, dass die erstere zum grössten Theil aus Triphenylpseudobutylalkohol besteht, da sie nur 2,12% Cl lieferte, dass die zweite, niedriger siedende Fraction dagegen sehr viel Phenyldichlorpseudobutylalkohol enthalten muss, da sie bei der Analyse 27,9% Cl ergab.

2. Festes Acetonchloroform. Mit dem festen Acetonchloroform wurden die Versuche in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie mit der flüssigen Verbindung. Hierbei ergab sich, dass die Reaction mit der festen Modification weit glatter von Statten geht als bei der ersteren. Schon nach dreitägigem Erhitzen auf dem Dampfbade war sämmtliches Acetonchloroform in Reaction getreten. Das Endresultat war dem ähnlich, welches bei der flüssigen Verbindung erhalten worden war.

Der **Monophenyldichlorpseudobutylalkohol**

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . C_6H_5$$

wurde dadurch vorwiegend gebildet, dass bei der Synthese wenig Benzol angewandt, und die Reaction frühzeitig unter-

brochen wurde. Auf diesem Wege erzeugte sich soviel der monophenylirten Verbindung, dass eine geringe Menge davon in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Dieser Alkohol repräsentirt eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei gegen 217° siedet. Mit Sicherheit liess sich von uns der Siedepunkt nicht feststellen, weil wir zu geringe Mengen von der Substanz hatten. Der Pilzgeruch dieser Verbindung ist nicht so intensiv wie der der höher phenylirten Körper. Die Chlorbestimmung dieses Alkohols ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	31,97 %	32,05 %	32,42 %.

Triphenylpseudobutylalkohol, $(HO)C(CH_3)_2 . C(C_6H_5)_3$, bildet sich selbstverständlich vorzüglich dann, wenn eine längere Zeit mit einem Ueberschusse von Benzol gearbeitet wird; derselbe ist eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die einen starken Pilzgeruch verbreitet. Der Siedepunkt dieses Alkohols liegt mindestens bei 260°, wir konnten denselben nicht mit absoluter Sicherheit feststellen, weil wir zu geringe Mengen der Reinsubstanz hatten; eine Verbrennung derselben lieferte die folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	87,03 %	87,42 %
H	7,42 „	7.28 „

Tetraphenylisobutan der Formel

$$H_5C_6 . C(CH_3)_2 . C(C_6H_5)_3$$

vermuthen wir in den pechartigen Rückständen, die hinterbleiben, wenn das ursprüngliche Reactionsgemisch mit Wasserdämpfen destillirt wird. Zum Zweck der Reinigung kochten wir jene braunen, harzigen Massen mehrere Stunden mit oft erneutem Wasser aus und erhitzten dieselben, nachdem sie in Aether aufgenommen worden waren, im Vacuum vorsichtig auf 280°, um etwa noch anhängende Verbindungen niederen Phenylgehaltes abzutreiben. Es konnte nicht vermieden werden, dass bei dieser Operation die gelbbraune Farbe einer dunkleren Platz machte, und so kam es denn

auch nicht Wunder nehmen, dass eine Verbrennung von der resultirenden Substanz 1% Kohlenstoff zuviel lieferte; dennoch scheint uns die Analyse für eine vierfache Phenylirung zu sprechen.

b) Condensation der Acetonchloroforme mit Toluol.

Das Toluol setzt sich mit den Acetonchloroformen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in analoger Weise um, wie das Benzol. Es muss indessen bemerkt werden, dass die Einwirkung des Toluols eine langsamere ist, als die des Benzols. Die entstehenden Produkte liessen sich zunächst wiederum in zwei Theile, nämlich in ein hellgelbes, mit Wasserdämpfen übergehendes Schweröl und in eine rückständige braune, harzige Masse zerlegen. Das gereinigte, getrocknete Oel ist ein Gemisch, welches der Hauptsache nach aus Tolyldichlorpseudobutylalkohol und Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol besteht. Die Trennung dieser ölartigen Flüssigkeiten macht bedeutende Schwierigkeiten, weil ihre Siedepunkte zu nahe nebeneinander liegen; die Scheidung derselben gelang nach 10- bis 12maligem Fractioniren nur deshalb, weil wir zu Anfang der Destillation über eine grosse Menge Oel verfügten, das kaum Spuren der Tritolylverbindung enthielt.

Der **Tolyldichlorpseudobutylalkohol**,

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . (C_6H_4 . CH_3),$$

siedet bei ungefähr 245° (uncorr.) und bildet ein hellgelbes, klares Schweröl, das einen herben Pilzgeruch besitzt.

Die Chlorbestimmungen von dieser Verbindung ergaben:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	30,81 %	30,25 %	30,47 %.

Der **Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol**,

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_4 . CH_3)_2,$$

siedet bei etwa 265° (uncorr.); er hat eine dunklere Farbe und einen ähnlichen, nur etwas mufügeren Geruch, als obige Verbindung. Auch hier fiel eine Chlorbestimmung befriedigend aus:

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	12,02 %	12,81 %.

Die Tri- und Tetratolylverbindungen konnten bisher nicht in genügender Menge erhalten werden.

Interessant dürfte noch die Beobachtung sein, dass auch hier eine Verdünnung des ursprünglichen Reactionsgemisches mit Schwefelkohlenstoff eine **Verminderung** der Ausbeute bewirkt, und dass flüssiges und festes Acetonchloroform zu denselben Verbindungen führen.

c) Condensation der Acetonchloroforme mit p-Xylol.

Mit p-Xylol geht die beabsichtigte Umsetzung recht glatt und rasch von Statten. Es genügt für dieselbe eine kürzere Zeit und eine geringere Menge von Aluminiumchlorid. Nach Verarbeitung des Reactionsgemisches lag zunächst wiederum eine harzige Masse von grünlicher Farbe und ein klares, helles Oel vor, welches nach dem Reinigen, Trocknen und Destilliren kein Chlor mehr enthielt, und als **Tri-p-xylylpseudobutylalkohol** $(HO)C(CH_3)_2.C(C_6H_3(CH_3)_2)_3$ erkannt wurde:

	Gefunden:	Berechnet:
C	86,69 %	87,05 %
H	9,26 „	8,81 „

Der Siedepunkt dieses Alkohols konnte nicht bestimmt werden; derselbe liegt über 300°; sein Geruch erinnert nur noch etwas an Pilze, derselbe ist weit aromatischer als derjenige der Phenyl- und Tolylverbindungen. Die Struktur der Verbindung ist wohl selbstverständlich.

III. Behandlung der Acetonchloroforme mit Phosphorpentachlorid.

a) Flüssiges Acetonchloroform.

Um ein zum Vergleich der flüssigen und festen Verbindung brauchbares Resultat zu gewinnen, wurden die Versuche mit grösster Vorsicht ausgeführt, und Alles soviel als möglich vermieden, wodurch der angewandten Flüssigkeit Wasser hätte

zugeführt werden können. Behandelt man so 100 Grm. des flüssigen Acetonchloroforms mit etwa der doppelt berechneten Menge von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade, indem man den Rückflusskühler mit einer offenen Chlorcalciumröhre versieht, so tritt sofort unter starker Salzsäureentwicklung eine sehr energische Reaction ein. Die Salzsäureentwicklung vermindert sich nach und nach, so dass man den Versuch nach zwei- bis dreistündigem Arbeiten unterbrechen kann. Die vorhandene Flüssigkeit wird nun von dem festen, aus Phosphorpentachlorid bestehendem Rückstande abgegossen und fractionirt destillirt. Bei dieser Operation geht zunächst Phosphoroxychlorid und darauf unter Freiwerden von viel Salzsäure ein flüssiger Körper von ausserordentlich heftigem, zu Thränen reizendem Geruche über; am Schlusse der Destillation wurden geringe Mengen eines festen, in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen. Die Flüssigkeit der zweiten Fraction, die den grössten Theil des neuen Körpers repräsentirt, wird durch Schütteln mit Wasser und Auswaschen mit Sodalösung vollständig vom Phosphoroxychlorid befreit, mittelst Scheidetrichters und Chlorcalciums entwässert und darauf wiederum fractionirt destillirt; hierbei resultirt eine wasserhelle Flüssigkeit, die gegen 151° (uncorr.) und etwas höher siedet. Die Darstellung dieses neuen Körpers hat sich bei mehrfach wiederholten Versuchen bewährt: dieselben Arbeiten führten immer zu demselben Abkömmlinge der Formel $C_4H_6Cl_2O$

Analysen der gegen 151° siedenden Substanz einer I. Darstellung:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	33,40 %	33,70 %	34,04 %
H	4,82 „	4,78 „	4,26 „
Cl	49,97 „	50,15 „	50,35 „

Analysen der gegen 151° siedenden Substanz einer II. Darstellung:

	Gefunden:	
	I.	II.
Cl	50,24 %	49,99 %

Was die bis jetzt erkannten Eigenschaften der Verbindung $C_4H_6Cl_2O$ anbetrifft, so ist darüber zu sagen, dass dieselbe eine schwere, farblose Flüssigkeit ist, die einen aromatischen Geruch besitzt, aber die Schleimhäute heftig angreift und entzündet. Der Körper siedet bei etwa 151° (uncorr.); er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether und auch anderen organischen Lösungsmitteln. Gegen chemische Agentien ist dieses Chlorid sehr widerstandsfähig: mit Wasser eingeschlossen und auf 240° erhitzt, wird es nicht angegriffen. mit Phosphorpentachlorid im Rohr einer höheren Temperatur ausgesetzt, tritt gleichfalls zunächst keine Veränderung ein, bei sehr hoher Temperatur findet jedoch theilweise Verkohlung statt. Endlich sei noch bemerkt, dass trocknes Silberoxyd beim Erhitzen nicht im Stande war, die Chloratome dieses Körpers herauszunehmen und durch Sauerstoff zu ersetzen.

b) Festes Acetonchloroform.

Die Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das feste Acetonchloroform ist bereits veröffentlicht worden.[1]) Es bilden sich bei derselben das feste tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid und der Acetonchloroformäther, eine Flüssigkeit, die der vom flüssigen Acetonchloroform derivirenden Verbindung, $C_4H_6Cl_2O$, sehr ähnlich erscheint, sich von derselben aber hinsichtlich der Zusammensetzung wesentlich unterscheidet:

	$O(C(CH_3)_2 . CCl_3)_2$:	$C_4H_6Cl_2O$:
C	28,48 %	34,04 %
H	3,56 „	4,26 „
Cl	63,2 „	50,35 „

Zum Vergleich werden die Umsetzungen beider Körper studirt werden.

IV. Ansichten über Entstehung und Umsetzung der Acetonchloroforme.

Das flüssige Acetonchloroform ist das ursprüngliche Additionsprodukt von Aceton und Chloroform; das-

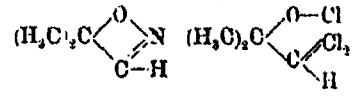
[1]) Ber. 1887, S. 539.

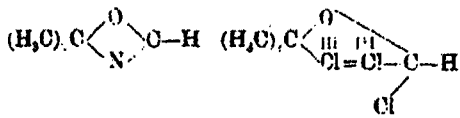
selbe entspricht dem labilen, bei 120° siedenden Vereinigungsprodukt von Blausäure[1]) und Aceton.

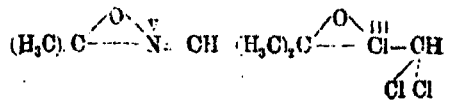
Die Ansichten über den Aufbau dieser ersten, lockerer zusammenhängenden Verbindungen können augenblicklich noch verschieden sein, weil sie nicht genügend untersucht sind, um ihre Constitution mit Sicherheit zu erkennen. Andeutungen über die Struktur der ursprünglichen Additionsprodukte hat der eine von uns an der vorhin citirten Stelle gegeben; dieselben mögen jetzt, nachdem nun auch die labile Modification des Acetonchloroforms erkannt worden ist, etwas erweitert werden.

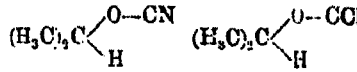
Von den möglichen Verbindungen des Acetons mit dem Nitril und dem Trichlorid der Ameisensäure in den zuerst erzeugten Stoffen seien folgende angedeutet:

a) Blausäure: b) Chloroform:

I.  oder

II.  oder

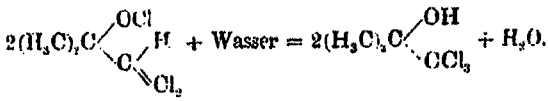
III.  oder

IV. 

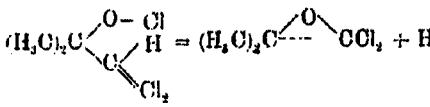
Jede der vorstehenden Formeln (6) ist anwendbar, die Reactionen zu beleuchten, die für diese Arbeit von Interesse sind; es soll dies indessen nur geschehen mit der Formel Ib, weil sie wohl die zutreffendste für das labile, flüssige Acetonchloroform sein dürfte:

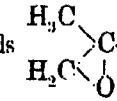
1. Der Uebergang des labilen Acetonchloroforms in die feste stabilere Modification durch Wasser beruht auf der folgenden molekularen Umlagerung:

[1]) Ber. 1882, S. 2306.



2. Die Bildung des vermeintlichen Lactonchlorides. $C_4H_6Cl_2O$, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das flüssige Acetonchloroform wird veranlasst durch Abspaltung von Salzsäure:



Höchst wahrscheinlich entsteht beim Zusammentreffen von Phosphorpentachlorid und flüssigem Acetonchloroform zunächst ein Additionsprodukt dieser Chloride, das schon bei Wasserbadwärme dissociirt wird, und zwar entweder nach der obigen Gleichung oder unter Bildung des Aetheraldehydchlorids  . Schliesslich haben wir an dieser Stelle noch zu bemerken, dass wir uns das Auftreten von Phosphoroxychlorid, sowie der geringen Mengen von Chlorisobuttersäuretrichlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das flüssige Acetonchloroform dadurch erklären, dass die Bildung der festen Verbindung bei Darstellung der flüssigen nicht vollkommen umgangen werden kann. Denkbar wäre allerdings auch eine partielle molekulare Umlagerung der flüssigen Form.

3. Die Umsetzung des festen Acetonchloroforms bedarf weiter keiner Erläuterung mehr; nachdem die Formel desselben festgestellt war, verstanden sich die beschriebenen Derivate von selbst.

Freiburg i. Br., im März 1888.

Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen;

von

N. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der techn. Hochschule München.)

I. Stempelrheostat mit Quecksilbercontacten.

Unter den zahlreichen Constructionen von Rheostaten findet man nur wenige, welche sich zum Laboratoriumsgebrauch bei elektrochemischen Arbeiten eignen, und auch diese lassen manches zu wünschen übrig.

Man muss wohl unterscheiden zwischen Rheostaten, welche zum Gebrauch bei physikalischen und elektrotechnischen Messungen bestimmt sind, und solchen, welche in elektrochemischen Laboratorien zur Stromregulirung Anwendung finden sollen.

Bei der letztgenannten Gattung von Rheostaten ist vor allem die Anwendung von Metallcontacten (Stöpselverbindungen, Schleifcontacte etc.), mit Ausnahme von Quecksilbercontacten, principiell zu vermeiden, weil es absolut unmöglich erscheint, unter den obwaltenden Bedingungen die Contactstellen im nöthigen Grad der Reinheit zu erhalten.

Speciell zum Gebrauch bei elektrochemischen Arbeiten wurden von A. Classen[1]) die Flüssigkeitsrheostaten vorgeschlagen.

Es ist ersichtlich, dass die Einschaltung eines elektrolytischen Apparates als Stromregulators, eine Einrichtung ist, welche weit davon entfernt ist, den nöthigen Grad von Unveränderlichkeit und Zuverlässigkeit zu gewähren, den man, namentlich bei Dauerversuchen, von einem Strom-

[1]) Ber. 18, 1106. — „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" 2. Aufl., S. 34.

regulator verlangen kann; auf die constructiven Mängel der „Flüssigkeitsrheostate“ will ich hier nicht eingehen.

Die Quecksilbercontacte bieten sich somit für unsere Zwecke als das einzige Zufluchtsmittel und bewähren sich auch sehr gut, vorausgesetzt, dass man sie in richtiger Weise handhabt.

Die Quecksilbercontacte sind sehr zuverlässig, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Quecksilber möglichst rein bleibt, dass die in dasselbe eintauchenden Metalltheile gut amalgamirt werden, und dass diese Theile auch stets mit dem Quecksilber in Berührung bleiben.

Die von A. Classen[1]) vorgeschlagenen Laboratoriumsrheostaten mit Quecksilbercontacten sind somit für unsere Zwecke als sehr willkommene Apparate zu betrachten, allein ihnen haften in der vorgeschlagenen Ausführung einige Uebelstände an, so vor Allem eine nur zu leicht eintretende Verunreinigung des in kleinen offenen Näpfchen befindlichen Quecksilbers und ferner das unvermeidliche Verspritzen des Quecksilbers.

Ausser der Contactfrage sind bei den zu besprechenden Rheostaten weitere Punkte zu berücksichtigen, so zunächst die Widerstände selbst.

Bei elektrochemischen Arbeiten ist der Rheostat als Widerstandsballast, nicht aber als Messinstrument zu betrachten, wodurch seine Construction sich bedeutend vereinfachen lässt. Es genügt für die in Betracht kommenden Zwecke eine nur annähernde Aichung der in den Rheostat einzusetzenden Widerstände, so dass das Kostspielige an den genauen Rheostaten, ihre Aichung, hier vom Arbeitenden selbst ohne Mühe besorgt werden kann, wenn nur der Apparat derart construirt ist, dass die Widerstände zugänglich sind und ihre Montirung keine Schwierigkeiten bietet.

Eine derartige Zugänglichkeit des Apparates bringt noch andere Vortheile mit sich: es ist nämlich jederzeit

---

[1]) Ber. 18, 1107. — „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ 2. Aufl., S. 36 f.

dem Arbeitenden möglich, beliebige Widerstände der Widerstandsscala seines Rheostaten auszuwechseln und so diesen letzteren je nach Bedarf bestimmten Zwecken anzupassen, wodurch natürlich eine bedeutende materielle Ersparniss erwächst.

Zu der in Betracht kommenden annähernden Aichung der Widerstände genügt eine einfache Längenabmessung des auf seine Leitungsfähigkeit einmal geprüften Wickelungsmaterials (am besten Nickelindraht 0,75—1,3 Mm. Durchmesser).

Handelt es sich hier und da um eine genauere Ermittelung der Grösse des eingeschalteten Widerstandsballastes, so kann dieses durch eine Spannungsmessung am Rheostaten, bei bekannter Stromstärke im betreffenden Stromkreise, mit Leichtigkeit geschehen. Dabei setze ich voraus, dass ein Ampèremeter und ein Voltmeter in keinem elektrochemischen Laboratorium fehlen darf.

Bei der Construction des Apparates, welchen ich unter dem Namen „Stempelrheostat" beschreiben will, sind alle die angedeuteten constructiv wichtigen Punkte berücksichtigt worden.

In den Figuren 1 und 2 ist der Apparat schematisch vorgeführt; in Fig. 3 ist eine Seitenansicht desselben gegeben.

In einem Hohlcylinder *A* aus Hartgummi, Holz oder einem sonstigen Nichtleiter für Elektricität bewegt sich mit passender Führung ein aus ebensolchem Material hergestellter Stempel *B*, und kann letzterer mittelst der Stellschraube *S* auf jeder beliebigen Höhe festgehalten werden.

Der Stempel *B* ist in der Längsrichtung mit zwei (oder mehr) Rinnen versehen, deren Dimensionen so bemessen sind, dass das bei herausgezogenem Stempel sich auf *mm* befindliche Niveau des Quecksilbers beim Herunterdrücken des Stempels bis auf *nn* gehoben wird.

In die Wandung des Hohlcylinders *A* ist eine Anzahl von Metallstiften s_1, s_2, s_3 etc. quecksilberdicht (konische Verschraubung!) eingefügt, deren abgerundete Enden im Inneren des Cylinders etwas vorstehen, in die Rinne des

Stempels eingreifend und letzterem hierdurch eine Führung gebend.

Bei der wirklichen Ausführung des Apparates bringt man die Stifte in mehreren Reihen, entsprechend der Anzahl der Rinnen am Stempel, um den Hohlcylinder an.

Die Metallstifte s_1, s_2, s_3 etc. sind nun paarweise durch entsprechend grosse Widerstände w_1, w_2, w_3 etc. verbunden und beträgt die Zahl solcher Widerstände bei den derart construirten Apparaten 15—20.

Die Wirkungsweise des Apparates dürfte ohne weiteres verständlich sein.

Ist der Stempel herausgezogen, so dass er nicht in das Quecksilber eintaucht, so befindet sich das Niveau dieses letzteren auf *mm* und es geht dann ein durch den Apparat gesandter Strom offenbar durch sämmtliche Widerstände w_1, w_2, w_3 etc. der Widerstandsscala des Rheostaten.

Ist der Stempel ganz heruntergedrückt, so befindet sich das Niveau des Quecksilbers auf *nn* und es geht dann der Strom durch die Quecksilbermasse des Rheostaten, also ohne Widerstand, hindurch.

Befindet sich endlich der Stempel in irgend einer intermediären Stellung, so findet der Strom im Rheostaten eine entsprechende Anzahl von Widerständen. So z. B. bei der in unserer schematischen Fig. 1 angedeuteten Hubhöhe des Stempels findet der Strom nur die Widerstände: w_2, w_3 und w_4 während der Widerstand w_1 ausgeschaltet ist. Ueber die Detailconstruction des Apparates kann ich mich sehr kurz fassen.

Die abgemessenen Widerstände werden bifilar um den Cylinder *A* aufgewickelt, und ihre Enden an die Zuleitungsstifte durch Verschraubung, Verkeilung oder Verlöthung mit einer leicht schmelzbaren Legirung befestigt, alles Operationen, die jeder Arbeitende selbst vornehmen kann, was aus den eingangs erwähnten Gründen von Wichtigkeit ist. (s. Fig. 3.)

Die Anordnung der Widerstandsscala eines Rheostaten hängt natürlich von der Art seiner Verwendung ab, einige Beispiele solcher Widerstandsscalen für specielle Zwecke

behalte ich mir vor, bei einer anderen Gelegenheit mitzutheilen.

Ferner wäre noch zu bemerken, dass auf dem Stempel eine Theilung angebracht wird, welche den einzelnen Stufen der Widerstandsscala correspondirt.

Die Verbindungsklemmschrauben k_1 und k_2 sind auf dem Deckel des „Stempelrheostaten" angebracht; der Mantel M kann leicht entfernt werden; beim Auswechseln der Widerstände ist es nicht einmal nothwendig, das Quecksilber aus dem Apparat zu entfernen. Durch eine Art von Stopfbüchse mit Leder- oder Gummieinlage wird der Stempel abgedichtet, wodurch einerseits das Quecksilber vor Staub und sonstigen Verunreinigungen geschützt wird, andererseits aber die am Stempel etwa hängengebliebenen Quecksilbertröpfchen abgestreift werden, so dass sie nicht nach Aussen gelangen können und schliesslich dem Ausfliessen des Quecksilbers bei einem etwaigen Umkippen des Apparates vorgebeugt wird.

Die mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Enden der Zuleitungsstifte müssen vor der Füllung des Apparates sorgfältig amalgamirt werden.[1])

II. Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten.

Diesen Apparat construirte ich vor längerer Zeit für einige specielle Versuche über Polarisationserscheinungen auf grossen Oberflächen; ich glaube jedoch, dass der Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten auch einer allgemeinen Anwendung fähig ist, umso mehr, als in neuerer Zeit ein ähnlicher Apparat auch für elektrotechnische Zwecke vorgeschlagen wurde. So hat sich „The primary Battery Company limited" in London[2]) einen speciell zur Herstellung von Elektroden für Secundärelemente bestimmten Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten patentiren lassen.

---

[1]) Die „Stempelrheostate" werden vom phys.-mech. Institut M. Th. Edelmann in München in verschiedenen Grössen gefertigt.

[2]) D. R. P. Nr. 35602. (1886.)

Die Haupteinrichtung des von mir construirten Apparates ist aus Fig. 4, 5 und 6 zu ersehen.

Vier mit Quecksilber gefüllte eiserne Rinnen R_1, R_2, R_3 und R_4, welche von einander durch Hartgummieinlagen i, i, i isolirt sind, bilden mit den Querstangen S_1 und S_2 einen Rahmen, welcher auf das die betreffende elektrolytische Flüssigkeit enthaltende Gefäss G aufgesetzt und mittelst der Klammern k, k, k auf diesem festgehalten wird.

Die Verbindung der Querstangen S_1 und S_2 mit den beiden Rinnenpaaren R_1R_3 und R_2R_4 erfolgt mittelst der Gleitschienen A, A, welche in den mit den Querstangen verbundenen Schlitten B, B, B sich bewegen können, so dass der Abstand der Querstangen nach Belieben variirt und der Rahmenaufsatz auf Gefässe von verschiedensten Dimensionen angebracht werden kann; die Klammern k, k sind ebenfalls verstellbar.

Jede der Rinnen besitzt an einem Ende eine zur Aufnahme des Leitungsdrahtes dienende Klemmschraube, am anderen Ende einen Schraubenverschluss s, welcher so eingerichtet ist, dass man bei einer gewissen Stellung der Schraube das Quecksilber aus den Rinnen durch die Oeffnungen o, o, o bequem herauslassen kann.

Von den vier Rinnen entsprechen die beiden äusseren dem einen und die beiden inneren dem anderen Pol der gedachten Elektrodencombination; zur Aufnahme der Elektroden selbst dienen die Stangen E_1, E_2 deren eigenthümlich gestaltete Enden in das Quecksilber der resp. Rinnenpaare eintauchen.

Die Elektrodenstangen E_1, E_2 nun sind an beiden Enden mit hakenförmig gebogenen Federn f, f, f versehen, so dass sie sich in den betreffenden Rinnenpaaren federnd eingeklemmt befinden; eine zufällige Verschiebung derselben ist daher ausgeschlossen. (s. Fig. 7.)

Die Elektrodenstangen, sowie die übrigen Metalltheile des Apparates (mit Ausnahme der Quecksilberrinnen) fertigt man zweckmässig aus stark vernickeltem Messing, ebenso die Federn f, f, f, deren Enden jedoch amalgamirt sein müssen.

Zur Befestigung der Elektroden an den Stangen E_1, E_2 dienen specielle Klemmschrauben mit prismatischer Bohrung C (s. Fig. 8); diese Klemmschrauben gestatten es, sowohl Elektroden mit Ableitungsstreifen aus Blech, als auch solche mit Ableitungsdrähten mit den Elektrodenstangen zu verbinden.

Was den Gebrauch des Apparates anlangt, so wäre nur ein Punkt hervorzuheben: Es erscheint nämlich zweckmässig, sämmtliche dem Apparat zugehörige Elektrodenstangen stets in den resp. Rinnen zu lassen, selbst dann, wenn man nur einige von ihnen benöthigt; hierdurch bleiben die Enden der Federn gut amalgamirt und ist ein etwaiges Verspritzen des Quecksilbers, welches beim Hereinstecken und Herausnehmen der Elektrodenstangen stattfinden könnte, vermieden.

Dass die Zu-, resp. Ableitung des Stromes nur an einem Rinnenpaare (s. Fig. 4) zu erfolgen hat, ist wohl selbstverständlich; die Klemmschrauben des anderen Rinnenpaares werden für Spannungsmessungen benutzt.

Aus dem Gesagten sieht man, dass das Einhängen und Verstellen der Elektroden, bei vollkommen sicherem Contacte, mit Leichtigkeit bewerkstelligt werden kann.

Die Regulirung und Abmessung des Elektrodenabstandes lässt sich durch eine am äusseren Rande der Rinne angebrachte Theilung aufs genaueste durchführen.[1])

München, elektrochem. Laborat. an der kgl. techn. Hochschule, im April 1888.

[1]) Das phys.-mech. Institut von Böhm u. Wiedemann in München fertigt den Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten in verschiedenen Grössen an.

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Erste Abhandlung.

Isomerisation monosubstituirter Acetylene bei Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung.

Die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe bildet die allgemeine Darstellungsweise von mehr oder weniger ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Structur durch die verschiedenartige Eliminirungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure, unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung, und durch die Structur des betreffenden Haloidderivates bedingt wird. Die Beziehungen zwischen der Structur dieses Haloidderivates und der Eliminirungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure sind von Markownikow[1]), Saytzeff[2]) und Eltekow[3]) beobachtet worden und lassen sich im Allgemeinen folgendermassen ausdrücken: Bei Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure aus haloidsubstituirten Kohlenwasserstoffen wird Wasserstoff von einem mit dem Haloidkohlenstoffe benachbarten Kohlenstoffatome genommen, wobei im Falle, dass an das Kohlenstoffatom, welches das Haloid gebunden hält, mehrere hydrogenisirte Kohlenstoffatome angelagert sind, das Wasserstoffatom meistentheils von dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff eliminirt wird; ist aber das haloidbindende Kohlenstoffatom nur mit wasser-

[1]) „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen", in russischer Sprache.

[2]) Ann. Chem. 179, 296.

[3]) „Materialien zu der Frage über Molekularumlagerungen", in russischer Sprache.

stoffreien Kohlenstoffatomen gebunden, so werden keine Elemente der Haloidwasserstoffsäure abgeschieden, sondern es entsteht unter dem Einflusse der weingeistigen Alkalilösung ein gemischter Aether. Bei Haloidderivaten der Aethylenkohlenwasserstoffe werden beide Moleküle der Haloidwasserstoffsäure von den mit dem Haloide gebundenen Kohlenstoffatomen, im Falle ihrer Nachbarschaft, abgeschieden.

Das Gesagte enthält Alles, was bis jetzt von dieser Reaction bekannt ist. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe (wahrscheinlich auch anderer, weniger gesättigter Kohlenwasserstoffreihen) sich nicht auf die Elimination von Elementen der Haloidwasserstoffsäure und Bildung eines Acetylenkohlenwasserstoffes beschränkt, sondern in einigen wenigen Fällen und bei gewissen speciellen Bedingungen weiter fortschreitet und isomere Umwandlungen des zu gewinnenden Acetylenkohlenwasserstoffes hervorruft.

a) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Aethylacetylen.

Durch die Arbeiten von Bruylants[1]) und Friedel[2]) ist unzweifelhaft festgestellt, dass die Chloride der Formel:

$$R-CCl_2-CH_3$$

unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung monosubstituirte Acetylene nach folgender Gleichung geben:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \vdots \\ CH \end{matrix}$$

Was den speciellen Fall der Darstellung des Aethylacetylens durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf das Chlorid des Methyläthylketons betrifft, sind die diesbezüglichen Angaben Bruylants' wegen ihrer Unvollständigkeit schwer zu benutzen, wie z. B. keine Angaben über die Temperatur, bei der die Reaction vorgenommen wird,

[1]) Ber. 8, 412.
[2]) Z. Chem. 1869, 124.

zu finden sind. Infolgedessen benutzte ich die neueren Angaben von Kutscherow.[1])

Methyläthylketon vom Siedepunkte 78°—80° wurde mit Phosphorpentachlorid bearbeitet, und das gewonnene Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistiger Kalilösung auf 170° erwärmt — eine Temperatur, die Kutscherow als die günstigste für die Bildung von Aethylacetylen angiebt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes aus einem auf 60° erwärmten Wasserbade wurde in der Vorlage, die auf —20° abgekühlt gehalten wurde, ein Kohlenwasserstoff condensirt, welcher bei 24° siedete, mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge gab und beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure (1 Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) Krystalle von Hexamethylbenzol vom Schmelzpunkte 163,5° ausschied. Alle diese Kennzeichen deuteten darauf hin, dass in diesem Falle anstatt des Aethylacetylens Dimethylacetylen vorlag — eine vollkommen unerwartete und mit allen bekannten Bildungsreactionen der monosubstituirten Acetylene (durch Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Chloracetole) in Widerspruch stehende Thatsache.

Die nähere Untersuchung ergab, dass zur Gewinnung des Aethylacetylens die Reaction bei einer 120°—130° nicht übersteigenden Temperatur stattfinden muss, widrigenfalls das entstehende Aethylacetylen mit dem überschüssigen weingeistigen Alkali unter Bildung von Dimethylacetylen weiter reagirt, wie aus den folgenden zwei Versuchen zu ersehen ist.

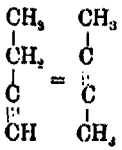
1. Aethylacetylen, bei den eben angegebenen Bedingungen gewonnen und durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr während 16 Stunden auf 170° erwärmt. Der aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff, der schon die Reactionsfähigkeit mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung verloren hatte, wurde mit Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) im

[1]) Ber. 17, 24.

zugeschmolzenen Rohre bearbeitet. Die Kohlenwasserstoffschicht löste sich rasch auf, das Rohr hatte sich stark erhitzt, der Inhalt war braun geworden und auf der Oberfläche schieden sich Krystalle ab, welche, von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit schwacher Alkalilauge und nachher mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Hexamethylbenzols, 163,5°, zeigten.

2. Aethylacetylen, durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit Schwefelsäure derselben Concentration, wie im vorhergehenden Fall, bearbeitet. Krystallabscheidungen konnten nicht beobachtet werden.

Diese Versuche zeigen, dass das Aethylacetylen, welches bei Bearbeitung mit Schwefelsäure kein Hexamethylbenzol giebt und mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt, durch Erwärmen mit weingeistigem Alkali in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt wird, der die Eigenschaften des Dimethylacetylens zeigt, mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol giebt und keine Kupfer- und Silberverbindungen bildet.



Auf diese Weise konnte die Thatsache der Isomerisation des Aethylacetylens als festgestellt gelten; es blieb noch übrig, den Verlauf der Reaction nach Möglichkeit aufzuklären. Da nun einerseits die zur Verfügung stehenden Thatsachen diesem Zwecke nicht genügten, und andererseits die Eigenschaften des Aethylacetylens (Siedep. 17°) und die Schwierigkeit seiner Darstellung viele experimentelle Unbequemlichkeiten boten, so wurde beschlossen, die Untersuchung auf das normale Propylacetylen zu übertragen, in der Voraussetzung, dass alle monosubstituirten Acetylene normaler Structur sich zu weingeistigem Alkali bei 170° analog dem Aethylacetylen, d. h. unter Bildung von bisubstituirten Acetylenen verhalten werden.

b) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Propylacetylen.

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung diente von Kahlbaum bezogenes Methylpropylketon. Alle Präparate, die ich in Arbeit bekam, waren sehr gut und siedeten, nach vorhergehendem Trocknen mit geschmolzener Pottasche, fast ohne Rückstand bei 100°—102°. Die Bearbeitung des Methylpropylketons, sowie auch anderer Ketone (Methyläthylketon und Pinakolin), mit Phosphorpentachlorid wurde auf folgende Weise vorgenommen, wobei sich die grösste Ausbeute an Chlorid ergab. Eine an einen Rückflusskühler angeschmolzene Retorte wurde mit einer ein wenig mehr als theoretischen Quantität Phosphorpentachlorid beschickt, das Keton langsam, tropfenweise zugegossen, die Retorte während der ganzen Dauer des Versuches mit Schneewasser abgekühlt. Bei Einhaltung dieser Bedingungen verläuft die Reaction ruhig, und die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche bei Bearbeitung aller Ketone mit Phosphorpentachlorid stattfindet und durch die Zersetzung des sich bildenden Chloracetols bedingt wird, ist mässig, was directen und grossen Einfluss auf die Ausbeute der Chloride hat. Je schwächer die Entwicklung von Chlorwasserstoff, desto grösser ist die Ausbeute, und umgekehrt; das freiwerdende Chlorwasserstoffgas reisst bei stürmischer Entwicklung einen grossen Theil des Chlorides mit sich fort, welches letztere theilweise wieder aufgefangen werden kann, indem man das Gas aus dem Kühler über Schneewasser streichen lässt. Wenn die ganze Quantität des Ketons eingegossen ist, wird die Retorte noch 3—4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und darnach ihr Inhalt in einen Kolben mit Schnee oder Eis ausgegossen. Die Zersetzung des Phosphoroxychlorids geht bei vorsichtigem Schwenken des Kolbens ruhig vor sich. Nach einiger Zeit sammelt sich an der Oberfläche eine Oelschicht, die von der sauren Flüssigkeit durch ein nasses Filter getrennt, 3—4 Mal mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Das auf diese Weise bereitete

Chlorür des Methylpropylketons siedete gewöhnlich zwischen 80° und 130°. Die Ausbeute beträgt im besten Falle 100 Grm. Chlorür aus 100 Grm. Keton.

Zur Darstellung des Propylacetylens folgte ich den Angaben Friedel's.[1]) Das Chlorür wurde 10—12 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali auf 120° erwärmt, danach der Röhreninhalt in einen Kolben mit Schneewasser gegossen, und die aufschwimmende Oelschicht mit Thermometer über einer kleinen Flamme bis 70° abdestillirt. Das mit Wasser gewaschene Destillat wurde mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bearbeitet, die Kupferverbindung zuerst mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, dann mit wässrigem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und mit schwacher Salzsäure zersetzt. Das auf diese Weise dargestellte Propylacetylen siedete bei 48°—50° und wurde in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali 24 Stunden auf 170° erwärmt; der isolirte Kohlenwasserstoff erwies sich mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen als reactionsunfähig und siedete, sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, bei 55,5°—56°.

Letzterer Versuch zeigt, dass Propylacetylen bei Erwärmung mit weingeistigem Alkali auf 170° sich ebenso wie Aethylacetylen isomerisirt, und sich dabei in Methyläthylacetylen umwandelt. Derselbe Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte 55,5°—56° entsteht auch an Stelle von Propylacetylen bei directer Einwirkung von weingeistigem Alkali bei 170° auf das Chlorür des Methylpropylketons.

Eine Dampfdichtebestimmung des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 55,5°—56° im Apparat von V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,0645 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,6 Ccm.
Temperatur des Wasserbades	18°.
Barometerhöhe	737,4 Mm.
Wasserdampfspannung bei 18°	15,37 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	14°.

Gefundene Dampfdichte 34,12; die Formel C_5H_8 verlangt 34.

[1]) Z. Chem. 1869, S. 124.

Zur Bestimmung der Structur des Kohlenwasserstoffs wurde seine Oxydation mit Chromsäuregemisch im zugeschmolzenen Rohr bei 110° vorgenommen. Nach 48stündigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, die Oxydationsprodukte abdestillirt, das saure Destillat in zwei Hälften getheilt, die eine Hälfte mit Soda gesättigt, mit der anderen Hälfte vermischt und zur Trockne abdestillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Silbersalze gab folgende Resultate:

Erste Fällung. Substanz	0,202 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1225 Grm. oder 60,64%.
Zweite Fällung. Substanz . . .	0,207 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1265 Grm. oder 61,11%.
Berechnet für propionsaures Silber	59,66%.

Der Trockenrückstand des Natriumsalzes wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Niederschläge ergab:

Erste Fällung. Silbersalz	0,294 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1865 Grm. oder 63,40%.
Zweite Fällung. Silbersalz . . .	0,3585 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,2265 Grm. oder 63,17%.
Die Formel des essigsauren Silbers verlangt	64,67% Silber.

Die angeführten Zahlen zeigen deutlich genug, dass als Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 55,5°—56° Essigsäure und Propionsäure auftreten.

Die Bearbeitung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 5 Thle. Wasser) im zugeschmolzenen Rohre gab als Produkt Methylpropylketon, welches bei 101°—104° siedete und mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einem charakteristischen Krystallbrei erstarrte.

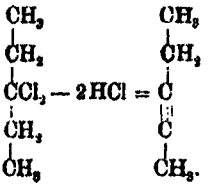
Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs und sein Verhalten zu Schwefelsäure, im Zusammenhange mit seiner Unfähigkeit Metallderivate zu bilden, veranlassen, demselben die Formel des Methyläthylacetylens:

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$$

zu geben.

Zu Gunsten dieser Formel spricht auch die Uebereinstimmung der Siedepunkte dieses Kohlenwasserstoffs mit

einem anderen, welchen ich aus den Produkten der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylketon isolirt hatte:



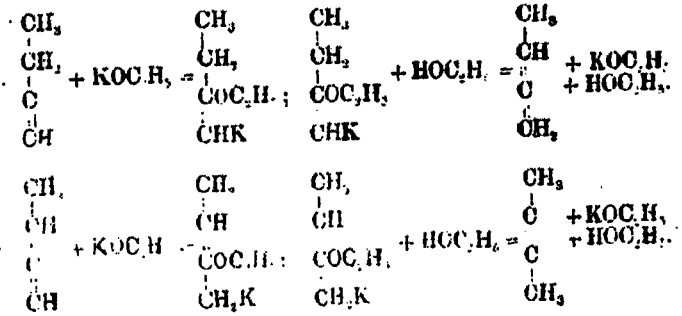
Auf diese Weise kann der Charakter der Endprodukte der Reaction von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene und Chloracetole bei 170° als festgestellt angenommen werden.

Irgend welche Zwischenprodukte zu isoliren, welche die Möglichkeit geben könnten, den Vorgang der Umwandlung, von der die Rede ist, in seinem ganzen Umfange kennen zu lernen, ist nicht gelungen. Als Resultat aller in dieser Richtung vorgenommenen Versuche stellte sich nur heraus, dass die Isomerisation der monosubstituirten Acetylene nicht nur mit alkoholischer Kalilösung vor sich geht, sondern auch mit alkoholischem Natron und Natriumalkoholat, wobei die Concentration der Alkalilösung oder des Alkoholats keine wichtige Rolle spielt und nur auf die Schnelligkeit der Umwandlung von Einfluss ist. Wenn die Reaction mit reinem Kohlenwasserstoff vorgenommen wird, so treten als Endprodukte nur der isomerisirte Kohlenwasserstoff und das gewonnene weingeistige Alkali auf; bei Chloracetol findet sich noch eine gewisse Menge des unzersetzten Chlorürs nach der Reaction vor. Diese Thatsachen ermöglichen, eine Analogie zwischen der besprochenen Reaction und den sogenannten „katalytischen" Reactionen aufzustellen. Die Wirkung des weingeistigen Alkali ist hier gleich derjenigen der Schwefelsäure bei der Aetherificirung oder der des Stickoxyds bei der Bildung von Schwefelsäure. Der Unterschied ist nur der, dass in den beiden letzten Fällen unter Einwirkung des Katalysators complicirtere Moleküle sich bilden, während in unserem Falle der Katalysator — weingeistiges Alkali — eine isomere Umwandlung hervorruft.

Was die Temperatur betrifft, bei der eine Isomerisation möglich ist, so liegt für Propylacetylen ihr Minimum zwischen 130°—140°; bei niedrigeren Temperaturen muss die Isomerisation, wenn sie überhaupt stattfinden sollte, äusserst langsam vor sich gehen; mit Steigerung der Temperatur wird sie beschleunigt.

Da genaue Angaben zur Erklärung der Reaction nicht zu haben sind, so ist man genöthigt, ein Schema zu Hülfe zu nehmen. Angesichts der Fähigkeit monosubstituirter Acetylene, mit Alkalimetallen und Salzverbindungen einiger anderen Metalle zu reagiren, konnte man annehmen, dass dieselben unter gewissen Bedingungen auch mit Kaliumalkoholat, dessen Existenz in alkoholischer Kalilösung anzunehmen ist, in Verbindung treten können. Ein Molekül Alkoholat bei 170° bindend, bildet monosubstituirtes Acetylen eine Kalium enthaltende Verbindung, welche mit dem überschüssig vorhandenen Alkohol unter Rückbildung von Alkoholat und Bildung eines unbeständigen tertiären ungesättigten gemischten Aethers reagirt; letzterer zersetzt sich in Alkohol und einen vom ursprünglichen verschiedenen Kohlenwasserstoff. Die Reaction des Aethylacetylens und anderer complicirterer monosubstituirter Acetylene mit primären Radicalen verläuft in zwei Phasen. Der in der ersten Phase entstehende Kohlenwasserstoff vom Typus des Allens bindet nochmals ein Molekül Alkoholat, und es folgt eine nochmalige weitere Umwandlung der entstehenden Verbindung.

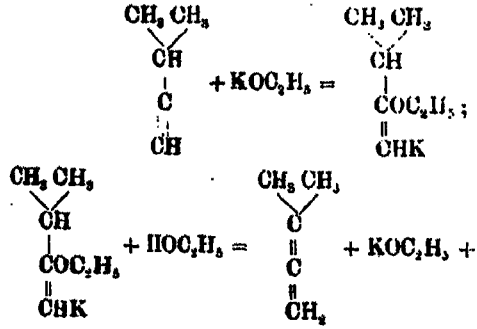
Die totale Umwandlung des Aethylacetylens zum Beispiel würde sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:



Dass die Umwandlung nicht in der ersten Phase stehen bleibt, folgt aus der Untersuchung der Eigenschaften der Endprodukte der Reaction.

Um das Schema zu controlliren und ihm eine factische Grundlage zu geben, war man auf die Untersuchung solcher monosubstituirter Acetylene angewiesen, in denen das substituirende Radical nicht ein primäres ist, wie in den beiden untersuchten Fällen, sondern ein secundäres oder tertiäres, weshalb der Untersuchung in dieser Richtung Isopropylacetylen und Hexoylen (aus Pinakolin) unterworfen wurden.

Wenn das Schema den Thatbestande entsprechen sollte, so war zu erwarten, dass bei dem Isopropylacetylen die Umwandlung unter dem Einfluss von weingeistigem Alkali sich auf die erste Phase beschränken würde:



d. h. als Endprodukt der Umwandlung müsste Dimethylallen auftreten. In der zweiten Phase müsste sich ausser Dimethylallen ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Atomverkettung bilden — ein sehr wenig wahrscheinlicher Fall.

Auf Hexoylen aus Pinakolin, in welchem ein tertiäres Radical enthalten ist, muss auf Grund derselben Folgerungen weingeistiges Alkali ganz ohne Wirkung sein.

c) Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Isopropylacetylen.

Isopropylacetylen wurde durch Einwirkung von trocknem Aetzkali auf Amylenbromid (aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten) im zugeschmolzenen Rohre bei 100°

dargestellt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff, sorgfältig gereinigt, siedete vollständig bei 28°—29° und gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen charakteristische Niederschläge; er wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohre während sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Temperatur von 170° konnte man hier nicht anwenden, weil das zu erwartende Produkt, das Dimethylallen, sich unter diesen Bedingungen stark polymerisirt, wie durch vorläufige Versuche erwiesen wurde. Der nach dem Erhitzen aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff reagirte nicht mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat und bestand aus einer bei 40° siedenden Fraction und höher siedenden Condensationsprodukten.

Eine Dampfdichtebestimmung der bei 40° siedenden Fraction, nach V. Meyer's Verfahren, gab folgende Resultate:

Substanz	0,0718 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	26 Ccm.
Temperatur des Wasserbades	20°.
Barometerhöhe	751,3 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	18,5°.
Wasserdampfspannung bei 20°	17,4 Mm.

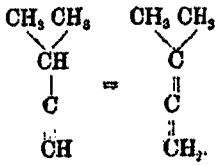
Gefundene Dichte = 34,2; die Formel C_3H_8 verlangt 34.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht ein weisses Pulver einer natriumorganischen Verbindung, aus welcher Wasser oder Alkohol Isopropylacetylen frei macht, welches leicht Metallderivate bildet und bei Erwärmen mit Sublimatlösung Methylisopropylketon giebt.

Nach dem Vorhergehenden muss dieser bei 40° siedende Kohlenwasserstoff zur Classe der Allenkohlenwasserstoffe gehören: er musste nämlich das Dimethylallen sein. Da nun das letztere an und für sich auch so ziemlich ununtersucht ist, so wurde es zum Vergleich mit dem isomerisirten Isopropylacetylen aus Trimethyläthylenbromid dargestellt. Das erste Molekül Bromwasserstoff wurde mit weingeistiger Kalilösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben

entzogen, das zweite Molekül im zugeschmolzenen Rohre bei 160°. Das so dargestellte Dimethylallen erwies sich nach seinem Siedepunkte (39°—40°) und seinem Verhalten zu metallischem Natrium als identisch mit dem isomerisirten Isopropylacetylen.

Auf Grund dessen muss man zugestehen, dass das Isopropylacetylen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali sich in Dimethylallen isomerisirt, und die oben gemachte Voraussetzung dadurch bestätigt wird:



d) Wirkung von weingeistigem Alkali auf Hexoylen aus Pinakolin.

Pinakolin, nach Fittig[1]) aus Pinakon dargestellt, bei 104°—106° siedend, wurde mit Phosphorpentachlorid auf dieselbe Art, wie auch andere Ketone, bearbeitet. Bei Abscheidung der Produkte vom Phosphoroxychlorid im Kolben mit Schneewasser sammelten sich an der Oberfläche Krystalle des Dichlorids, welche aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestillirt und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Ein Theil davon wurde mehrere Male zwischen Uhrgläsern sublimirt; die reinen sublimirten Krystalle stellten schöne, schneeartige Sterngruppen vor, waren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verflüchtigten sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr schmolzen die Krystalle bei 151° und wurden bei 150,5° wieder fest.

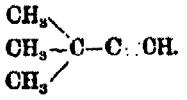
Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,1289 Grm. Substanz gaben 0,237 Grm. AgCl, gleich 0,0587 Grm. oder 45,53 % Cl; die Formel $C_6H_{12}Cl_2$ verlangt 45,8 %.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde das

[1]) Ann. Chem. 114, 56.

Chlorür mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 140° erhitzt. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff reagirte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen und war folglich ein monosubstituirtes Acetylen. Aus der Structur des Pinakolins abgeleitet, ist die Formel des Kohlenwasserstoffes:



Der gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei 39° und stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem an Trimethyläthylen erinnerndem Geruch vor.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,078 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,4 Cem.
Barometerhöhe	762,5 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule des Barometers	19,5°.
Temperatur des Wasserbades	21,5°.
Wasserdampfspannung	18,5 Mm.

Gefundene Dampfdichte 40,75, berechnet für C_6H_{10}: 41.

Nach dem oben angegebenen Schema zu urtheilen, muss dieses Hexoylen bei Bearbeitung mit weingeistigem Alkali unverändert bleiben oder andernfalls einen Kohlenwasserstoff mit geschlossener Kohlenstoffbindung bilden. Das Hexoylen wurde also in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali während 8 Stunden auf 170° erhitzt; nach dieser Zeit abgeschieden, zeigte es sich unverändert: es siedete bei 38° —39° und reagirte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen. Um die Unfähigkeit dieses Hexoylens, mit weingeistigem Alkali zu reagiren, endgültig festzustellen, wurde der Kohlenwasserstoff nochmals mit weingeistigem Alkali in ein Rohr eingeschmolzen und 16 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Produkte abgeschieden, hatte er die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, behalten. Die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs konnte im letzteren Falle wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Auf diese Weise stimmen auch im eben besprochenen Falle die Thatsachen mit den aus dem Schema abgeleiteten Folgerungen überein; es ist deshalb mit genügender Genauigkeit anzunehmen, dass das Schema den wirklichen Verlauf der untersuchten Reactionen vorstellt.

Schliesslich kann man auf Grund alles Gesagten die Folgerungen machen, dass

1. die Fähigkeit monosubstituirter Acetylene, sich unter Wirkung von weingeistigem Alkali zu isomerisiren, von ihrer Structur abhängt; monosubstituirte Acetylene, die an Stelle von einem Wasserstoffatom des Acetylens ein primäres Radical enthalten, geben bisubstituirte Acetylene; solche mit einem secundären Radical, wie das Isopropylacetylen, bilden unsymmetrisch bisubstituirte Allene, und endlich Acetylene mit einem tertiären Radical bleiben beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali unverändert.

2. Bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Chloracetole der Formel $R-CX_2-CH_3$, Aethylidenchlorderivate und Haloidderivate monosubstituirter Aethylene kann man nach Belieben, je nach der Temperatur der Reaction, entweder monosubstituirte Acetylene — bei 120°—180° — oder, bei höheren Temperaturen, die entsprechenden Isomerisationsprodukte erhalten. Im letzteren Falle hängt die Temperatur der Isomerisation augenscheinlich vom Molekulargewicht des monosubstituirten Acetylens, des normalen Reactionsproduktes ab, wie z. B. Capryliden[1]) mit Leichtigkeit bei 150° erhalten wird, während Aethylacetylen und Propylacetylen sich bei dieser Temperatur schon stark isomerisiren.

Die Arbeit ist im Laboratorium des verstorbenen Prof. A. M. Butlerow ausgeführt worden.

[1]) A. Béhal, Bull. [n. ser.] 47, 33.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls;

von

E. von Meyer.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche weisen zwar noch manche Lücke auf, namentlich sind sie noch nicht auf Cyanide tertiärer Alkyle und auf Dicyanide, deren Verhalten gegen Natrium untersucht werden sollte, ausgedehnt worden; jedoch haben dieselben das eine allgemein wichtige Ergebniss geliefert, dass nur die Cyanide primärer Alkyle, also solcher, welche aus dem Aethyl: $CH_2 . CH_3$ durch Substitution von Wasserstoffatomen des Methyls mittelst anderer Alkyle hervorgehen, durch die Wirkung des Natriums in Basen von der Art des Kyanäthins[1]), resp. Kyanmethins[2]) umgewandelt werden. — Die Versuche mit Cyanisobutyl und mit Cyanisoamyl (s. u.) hat Herr Dr. Troeger auf meine Veranlassung ausgeführt.

Verhalten des Cyanpropyls und des Cyanisopropyls gegen Natrium.

Das Cyanpropyl: $(CH_2 . CH_3) . CH_2CN$ zeigt gegen Natrium, als wirklich homologe Verbindung des Cyanäthyls, ein Verhalten, welches dem des letzteren in allen Einzelnheiten gleicht. Die relativen Mengen von Natrium und Cyanid, welche mit einander in Wechselwirkung treten, der Antheil des Natriums, welcher in Cyannatrium übergeht, die Ausbeute an Kyanpropin, sowie das chemische Verhalten des letzteren: alle diese Verhältnisse erinnern lebhaft an die bei der Einwirkung von Cyanäthyl auf Natrium beobachteten und an die Eigenschaften des Kyanäthins.

[1]) Vergl. meine Untersuchungen, dies. Journ. [2] 22, 261; 26, 337.
[2]) Das. [2] 27, 152.

Ganz anders gestaltet sich die Wechselwirkung von Cyanisopropyl: $CH.(CH_3)_2.CN$ und Natrium, welche sich unter Bildung verschiedener, schwierig zu fassender Verbindungen umsetzen, ohne dass die Entstehung eines dem Kyanpropin isomeren Kyanisopropins nachzuweisen war. Der andersartige Verlauf dieser Reaction gegenüber der zwischen primären Cyaniden und Natrium tritt auch darin hervor, dass das Verhältniss der reagirenden Körper und die relative Menge des gebildeten Cyannatriums andere sind, als bei Anwendung primärer Cyanide.

I. Cyanpropyl und Natrium. Kyanpropin.

Das Verfahren, beide Agentien auf einander wirken zu lassen, war dem für die Gewinnung des Kyanäthins erprobten[1]) fast gleich. Man brachte zu 8 Grm. Natrium, welche sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen und durch eine etwa 20 Cm. hohe Quecksilbersäule abgeschlossenen Retorte befanden, 77 Grm. Cyanpropyl. Die nach einiger Zeit beginnende lebhafte Reaction musste zuletzt durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Das dabei entweichende Gas, wesentlich ein Kohlenwasserstoff, dem etwas Ammoniak beigemengt war, erwies sich als nicht absorbirbar durch Brom und war ohne Zweifel Propan. Nachdem alles Natrium verschwunden, destillirte man das überschüssige Cyanpropyl ab, wobei 23 Grm. erhalten wurden; in Reaction waren demnach 54 Grm. Cyanid auf 8 Grm. Natrium (6,8:1) getreten. Der halbfeste Rückstand, mit Wasser behandelt, löste sich z. Thl. mit stark alkalischer Reaction auf[2]); die ungelöste gelbliche Masse wurde

[1]) A. a. O. 22, 262.

[2]) In einem Theil der gesammten alkalischen Lösung wurde die Menge des Cyans bestimmt, wobei sich ergab, dass genau $^1/_3$ des überhaupt angewandten Natriums in Cyannatrium übergegangen war: Von 600 Ccm. Lösung verwendet: 25 Ccm., welche 0,6328 Grm. AgCN lieferten entsprechend 0,1086 Grm. Na. Auf die Gesammtmenge Lösung berechnet = 2,606 Grm. Na ($^1/_3$.8 Grm. = 2,66 Grm.)

auf Thontellern abgesaugt (Gewicht des Rohprodukts 33 Grm.) und lieferte am besten durch Umkrystallisiren aus Aether das reine Kyanpropin: $C_{12}H_{21}N_3$.

Dasselbe scheidet sich beim Abkühlen der warmen ätherischen Lösung in weissen zugespitzten Prismen ab, welche bei 115° schmelzen, aber schon unter siedendem Wasser sich verflüssigen. Eine Stickstoffbestimmung desselben wurde als genügend zur Feststellung der Zusammensetzung der Base erachtet.

0,1683 Grm. gaben 29,8 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,03433 Grm. N = 20,4%, berechnet 20,3%.

Das Kyanpropin wird von Wasser nur spärlich gelöst, ertheilt diesem aber deutlich alkalische Reaction: 1 Thl. Base erfordert 1572 Thle. Wasser von 23° (1 Thl. Kyanäthin 1380 Thle. bei 17°).

Wird ihre salzsaure Lösung mit Platinchlorid eingedunstet, so scheidet sich ein Doppelsalz, in der Wärme ölig, ab, welches erkaltet schöne rothgelbe Prismen bildet; es schmilzt bei 97° und hat die erwartete Zusammensetzung: $(C_{12}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

0,3117 Grm. hinterliessen 0,0735 Grm. Pt = 23,6%, berechn. 23,7%.

Die Umwandlung des Kyanpropins in die zugehörige „Oxybase" gelingt ebenso, wie die des Kyanäthins[1]), am glattesten durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° (im Rohr). Das nach dem Eindampfen in Wasser gelöste Produkt liefert, mit Natronlauge neutralisirt, einen Brei feiner Nadeln, welche, aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist umkrystallisirt, schönen Seidenglanz zeigen. Ihre erwartete Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}N_2O$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt:

0,2421 Grm. gaben 29,4 Ccm. N bei 23° und 756 Mm. Druck = 0,0329 Grm. N = 13,6%, berechnet 13,58%.

Die neue Base, aus Kyanpropin durch Austausch von $(NH_2)'$ gegen $(OH)'$ entstanden, schmilzt bei 97,5° und ist das vollkommene Analogon der aus Kyanäthin hervor-

[1]) Vergl. a. a. O. 22, 267.

gehenden ($C_9H_{14}N_2O$). In kaltem Wasser ist sie jedoch erheblich schwerer löslich, als die letztere (1 Thl. derselben erfordert 1497 Thle. Wasser von 23°; 1 Thl. $C_9H_{14}N_2O$ 133 Thle. bei 25°). Gleich dieser löst sie sich in Alkalien und tauscht 1 At. Wasserstoff gegen Silber aus. Durch Neutralisiren ihrer mit Silbernitrat versetzten salpetersauren Lösung mit Ammoniak erhält man die amorphe Silberverbindung: $C_{12}H_{19}AgN_2O$.

0,3043 Grm. derselben hinterliessen 0,104 Grm. Silber = 34,2%, berechnet 31,28%.

Auch hinsichtlich seines Verhaltens zu **Brom** (in saurer Lösung) entspricht das Kyanpropin dem Kyanäthin. Man erhält durch Eindunsten der sauren Lösung das schön krystallisirende Bromwasserstoff-Salz des Bromkyanpropins, aus welchem das letztere mittelst Ammoniak frei gemacht wird; es bildet Nadeln von 80° Schmelzpunkt. Neben demselben entsteht in geringer Menge ein bromhaltiges Oel, welches sich gegen Ammoniak ähnlich verhält, wie das aus Kyanäthin gewonnene Produkt[1]); analog diesem, welches dadurch z. Thl. in Dimethylbernsteinsäureamid umgewandelt wird, liefert jenes nämlich ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Amid (kugliche Aggregate), welches ohne Zweifel das der „symmetrischen" **Diäthylbernsteinsäure** ist. Der geringen Menge wegen wurde dieses nicht untersucht, sondern durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure zerlegt, die aus letzterer in schönen Prismen abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt und in ihr Silbersalz übergeführt.

0,0926 Grm. desselben hinterliessen 0,0512 Grm. Ag = 55,3%, berechnet für $C_2H_4(C_2H_5)_2(COOAg)_2$ 55,67%.

Das **Blei-** und das **Kupfer-Salz** der Säure sind denen der Dimethylbernsteinsäure sehr ähnlich. Die Diäthylbernsteinsäure selbst schmilzt unregelmässig bei etwa 190° nach dem Erstarren niedriger (in Folge partieller Anhydriebildung).

[1]) A. a. O. 26, 935 ff.

Auf eine nähere Untersuchung derselben, sowie des Bromkyanpropins wurde verzichtet, da es nur darauf ankam, die durchgreifende Analogie des Kyanäthins und Kyanpropins nachzuweisen, was durch obige Thatsachen zur Genüge geschehen ist.

II. Isopropylcyanid und Natrium.

Der Verlauf, welchen die Wechselwirkung dieser beiden Agentien unter den bekannten Bedingungen (vergl. S. 397) nimmt, ist bei oberflächlicher Betrachtung dem ähnlich, welchen man bei der Reaction zwischen Propylcyanid und Natrium beobachtet. Unter lebhaftester Entwicklung eines Gases (wahrscheinlich Propan) wird die Masse schleimig, färbt sich aber allmählich ziegelroth.

Bei Anwendung von 5,3 Grm. Natrium und 46 Grm. Cyanisopropyl wurden nach beendeter Reaction durch Abdestilliren 28,5 Grm. Cyanid wieder gewonnen; die Menge des zur Action gelangten Cyanids verhielt sich also zum Natrium, wie 5,2 : 1 (für Cyanpropyl war diese Relation 6,8 : 1). Der Antheil des Natriums, welcher dabei in Cyannatrium umgewandelt war, betrug genau $^2/_3$ der Gesammtmenge, nicht $^1/_3$, wie bei primären Cyaniden.

Der nach dem Abdestilliren des Cyanisopropyls bleibende halbfeste Rückstand wurde mit Wasser behandelt, wobei sich Ammoniak entwickelte; die stark alkalische Lösung enthielt ausser Cyannatrium wesentlich Natron und isobuttersaures Natron, dessen Entstehung auf die Zersetzung von Natriumisopropylcyanid zurückzuführen ist. Das von Wasser Ungelöste war ein Oel von widrigem Geruch, welches nach längerem Stehen in der Kälte Krystalle in geringer Menge absetzte. Das Flüssigbleibende erwies sich als ein Gemenge verschiedenartiger Körper, über deren Zusammensetzung und Verhalten wiederholte Versuche nur unvollkommenen Aufschluss gebracht haben.

Untersuchung der Krystalle. — Dieselben wurden durch Waschen mit Aether und durch Abpressen von anhaftendem Oele befreit. Aus Benzol, worin sie schwer

löslich sind, scheiden sie sich in zarten, zusammengehäuften Nadeln ab, welche gegen 241°, jedoch nicht regelmässig, schmelzen. Aus der Analyse dieses Körpers, namentlich aus der seines gut krystallisirenden Platinchlorid-Doppelsalzes leitet sich die complicirte Zusammensetzung: $C_{19}H_{31}N_6$ ab.

Das letztere wird aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schön ausgebildeten, gelben, dünnen Prismen abgeschieden; ist in Wasser wenig löslich. Dasselbe enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und hält davon noch bei 170° 1 Mol. zurück.

Zur Analyse wurde das im Exsiccator getrocknete Salz verwandt:

I. 0,2228 Grm. verloren bei 170° 0,0079 Grm. $H_2O = 3,5\,\%$ und hinterliessen, geglüht, 0,0539 Grm. $Pt = 24,2\,\%$.

II. 0,2614 Grm. verloren bei 160° 0,0084 Grm. $H_2O = 3,2\,\%$ und gaben 0,0636 Grm. $Pt = 24,33\,\%$.

III. 0,3355 Grm. hinterliessen 0,081 Grm. $Pt = 24,15\,\%$.

IV. 0,1915 Grm. gaben, verbrannt, 0,20 Grm. CO_2 und 0,0908 Grm. H_2O.

V. 0,2453 Grm. lieferten 28 Cem. N bei 21° und 755 Mm. Druck = 0,02601 Grm. $N = 10,6\,\%$

	Berechnet auf $C_{19}H_{34}N_6 . 2HCl . PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
Pt	24,33	24,2	24,33	24,15	—	—
C	28,46	—	—	—	28,48	—
H	5,1	—	—	—	5,2	—
N	10,5	—	—	—	—	10,6
$1^1/_2$ Mol. H_2O	3,0	3,5	3,2	—	—	—

Die Analyse der Base selbst gab ein weniger befriedigendes Resultat; die mangelhafte Uebereinstimmung des für Kohlenstoff gefundenen Werthes ist wohl auf einen Fehler zurückzuführen.

	Berechnet für $C_{19}H_{34}N_6$:	Gefunden:
C	65,92	66,9
H	9,83	10,2
N	24,25	24,1

Ueber die Constitution dieser Base und ihre Beziehung zu dem Isopropylcyanid lässt sich bislang nichts Sicheres aussprechen; auffallend ist ihr reicher Gehalt an Stickstoff.

Untersuchung des Oeles. — Das oben (S. 400) erwähnte Oel lieferte, für sich destillirt, ziemlich viel Cyanisopropyl, welches zugleich mit Wasser von 87° an überging. Seine Entstehung erklärt sich aus dem Vorhandensein von Natriumisopropylcyanid, welches durch die Einwirkung des Wassers in Natron und jenes Cyanid zerlegt wird (vergl. S. 400). Von 115° an stieg das Thermometer rasch; als die Flüssigkeit auf 160° erhitzt war, wurde die Destillation nicht fortgesetzt, da zahlreiche Versuche, durch Fractioniren einzelne Produkte abzuscheiden, zu keinerlei brauchbaren Resultaten geführt hatten.

Die Wahrnehmung, dass von dem Oel nur ein Theil durch Erwärmen mit Säuren unverändert in Lösung gehe, leitete zu folgendem Verfahren. Das auf 160° erhitzt gewesene Oel wurde in mässig concentrirte Schwefelsäure eingetragen und damit einige Zeit auf etwa 60° erwärmt; auf der Lösung schied sich ein eigenthümlich riechendes Liquidum ab, welches mit Aether aufgenommen wurde (Oel a, s. u.). Die saure Flüssigkeit enthielt ausser dem Salz einer Base (b) und viel Ammoniak Isobuttersäure, welche durch Abdestilliren und Umwandlung in ihr Silbersalz nachgewiesen wurde.

0,3848 Grm. des letzteren gaben 0,2133 Grm. Ag = 55,4%.

0,2038 Grm. hinterliessen 0,1126 Grm. Ag = 55,2%. Das isobuttersaure Silber enthält 55,38%.

In dem Produkt der Wechselwirkung von Natrium und Isopropylcyanid ist demnach ein Körper enthalten, welcher durch Säuren leicht in Ammoniak und Isobuttersäure übergeht, und zwar findet sich derselbe namentlich in der Fraction 220°—250°, welche mit Schwefelsäure diese Produkte lieferte.

Das oben erwähnte Oel (a) erwies sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei der fractionirten Destillation

als Gemenge; die Siedeantheile von 190°—200° und 210°—220° waren am reichlichsten. Das Verhalten dieser Fractionen zu Säuren und Alkalien zeigte deren nahe Beziehung zu Isobuttersäure, insofern sie sich grösstentheils in diese und in Ammoniak, als Endprodukte, spalten liessen.

Ein Zwischenprodukt, welches geeignet ist, einige Aufklärung zu bringen, wurde gewonnen durch Behandeln der Fraction 200°—210° mit conc. Salzsäure. Verdünnt man die zuvor schwach erwärmte Lösung nach kurzer Zeit und lässt die von etwas ungelöstem Oel filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich lange, weisse Nadeln oder gestreifte Prismen ab, welche, aus Aether umkrystallisirt, bei 173° schmelzen. In Wasser löst sich dieser Körper schwierig, mit neutraler Reaction, in conc. Salzsäure, sowie in Kalilauge merklich leichter, als in Wasser. Nach seinem Schmelzpunkt, der Eigenthümlichkeit, schon bei 100° in leichten, wolligen Gebilden zu sublimiren, insbesondere nach seiner Zerlegung in Ammoniak und Isobuttersäure[1]) durch Kalilauge ist der Körper das von A. W. Hofmann beschriebene Di-isobutyramid[2]): $(C_3H_7CO)_2NH$.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Substanz hat allerdings Zahlen gegeben, welche auf einen geringen Gehalt fest gebundenen Wassers hinweisen; sie stimmen auf eine Verbindung von 4 Mol. Di-isobutyramid und 1 Mol. Wasser.

I. 0,2088 Grm. gaben 0,4572 Grm. CO_2 und 0,1785 Grm. H_2O.
II. 0,2076 Grm. gaben 16,2 Ccm. N bei 28° und 760 Mm. Druck.

	Berechnet auf: $(C_8H_{15}NO_2)_4 . H_2O$	Gefunden: I.	II.
C	59,6	59,7	—
H	9,3	9,48	—
N	8,7	—	8,8

[1]) Eine Probe des Amids wurde mit Kalilauge gekocht, wobei reichlich Ammoniak entwich. Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung lieferte ein saures Destillat, aus welchem das Silbersalz der Isobuttersäure gewonnen wurde: 0,1118 Grm. desselben hinterliessen 0,0618 Grm. Ag = 55,3 %, berechnet 55,38 %.

[2]) Ber. 15, 981.

Demselben Körper begegnet man als einem Produkt der Oxydation einer gleich zu beschreibenden Base (s. u.).

Untersuchung der Base (b) (S. 402). — Die oben erwähnte schwefelsaure Lösung liess auf Zusatz überschüssiger Kalilauge ein unangenehm riechendes, zähes Oel ausfallen, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Beim Fractioniren erhielt man als Hauptprodukt einen zwischen 238° und 242° siedenden Antheil, aus welchem sich beim Abkühlen Krystalle[1]) abschieden. Oberhalb 250° ging unter gleichmässigem Steigen der Temperatur bis auf 300° ein zähes Oel über.

Eine gut charakterisirte Verbindung liess sich jedoch aus dem öligen Gemisch (b) dadurch gewinnen, dass dieses zunächst mit conc. Salzsäure einige Zeit lang auf 190° (im Rohr) erhitzt wurde. Dabei entstand reichlich Chlorammonium; die eingedampfte Lösung wurde, mit Alkali übersättigt, im starken Dampfstrom destillirt. Die damit übergehende krystallinische Base war nach dem Abpressen und dem Waschen mit Petroleumäther, sodann Umkrystallisiren aus Aether rein; sie hat die Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}N_2$.

I. 0,21 Grm. derselben (bei 80° getrocknet) gaben 0,5682 Grm. CO_2 und 0,215 Grm. H_2O.

II. 0,1546 Grm. lieferten 19,9 Ccm. N bei 19° u. 754 Mm. Druck.

	Berechnet für: $C_{12}H_{22}N_2$	Gefunden: I.	II.
C	74,2	73,8	—
H	11,35	11,38	—
N	14.45	—	14,7

Diese Base schmilzt bei 136°—137°, beginnt aber schon bei 100° langsam zu sublimiren (in Prismen); sie bildet seidenglänzende Nadeln, löst sich ziemlich schwer in Wasser (mit deutlich alkalischer Reaction), leicht in Alkohol und Aether.

Die obige Zusammensetzung derselben wurde noch

[1]) Dieselben schmolzen sehr niedrig; es gelang nicht, sie völlig rein zu erhalten. Die bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen (C = 70,6, H = 12.7, N = 17,0) ergeben zwar als Summe annähernd 100, führen aber zu keiner brauchbaren Formel.

durch die Analyse ihrer Doppelsalze mit Platinchlorid und salpetersaurem Silber erhärtet. Das erstere:

$$(C_{12}H_{22}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$$

schied sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base als gelbe, aus dünnen Prismen bestehende Fällung ab, welche abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wurde.

0,25 Grm. desselben verloren bei 155° 0,0114 Grm. $H_2O = 4,55\%$ und hinterliessen 0,0583 $Pt = 23,32\%$, berechnet: 4,33% H_2O und 23,38% Pt.

Die Verbindung der Base mit salpetersaurem Silber wurde durch Zusatz des letzteren zu der salpetersauren Lösung jener und durch nachfolgendes Neutralisiren mit Ammoniak als weisse, volumiinöse Fällung erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_{12}H_{22}N_2)_2 . AgNO_3.$$

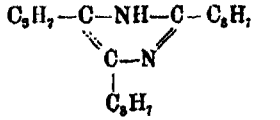
0,3495 Grm. lieferten 0,0679 Grm. $Ag = 19,43\%$, berechn. 19,36%.
0,203 Grm. gaben 21,5 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. Druck = 12,6%, berechnet 12,54% N.

Mit Chromsäure verbindet sich die Base zu einem schwer löslichen, gelben Salz (hexagonale Blättchen). Durch Uebermangansäure erfährt dieselbe leicht Oxydation, und zwar bildet sich in erster Linie dasselbe Amid, welches oben (S. 403) als Produkt einer andern Reaction beschrieben ist. Fügt man zu der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Base Chamäleonlösung, so scheiden sich vorübergehend violette Krystalle ab, welche bald einer reichlichen Fällung von Mangansuperoxydhydrat Platz machen. Noch ehe die zur völligen Oxydation nöthige Menge Chamäleon zugesetzt ist, schüttelt man das Ganze mit Aether, welcher, verdunstend, schöne weisse Prismen hinterlässt. Der Schmelzpunkt derselben: 173°, ihre Art, zu sublimiren, die Zersetzung in Ammoniak und Isobuttersäure durch Kalilauge, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen (für $C = 59,5$, $H = 9,3$, $N = 9,0\%$, vergl. die früher erhaltenen Werthe S. 403) lassen keinen Zweifel an der Identität dieses Körpers mit dem oben beschriebenen aufkommen.

Als weitere Produkte der Oxydation von der Base

$C_{12}H_{22}N_2$ wurden Ammoniak, Kohlensäure, Isobuttersäure (letztere in geringer Menge) nachgewiesen; ein während der Reaction auftretender süsslich unangenehmer Geruch deutete noch auf einen andern Körper (vielleicht Cyanisopropyl) hin.

Die Leichtigkeit, mit der das Di-isobutyramid aus der Base $C_{12}H_{22}N_2$ hervorgeht, lässt vermuthen, dass in ihr der Atomcomplex des ersteren: $C_3H_7-C(=NH)-C(=O)-C_3H_7$ enthalten ist. Wahrscheinlich sind mit diesem die Elemente des Cyanisopropyls verbunden, etwa nach folgendem Schema:



Die Oxydation dieser Base bestände demnach in dem Zutritt von 2 At. Sauerstoff zu obigem Atomcomplex und in der Abspaltung von Cyanisopropyl, welches zum Theil in Ammoniak und Isobuttersäure, resp. Kohlensäure umgewandelt wird.

Welcher Art und Zusammensetzung diejenige Base ist, die durch Erhitzen die Verbindung: $C_{12}H_{22}N_2$ liefert, darüber sind zwar Vermuthungen möglich, doch fehlt noch die thatsächliche Begründung derselben.

So viel hat sich aus den noch unvollständigen Versuchen über die Wechselwirkung von Natrium und Isopropylcyanid ergeben, dass die Produkte derselben ganz andere sind, als die durch die Wirkung des Natriums aus primären Alkylcyaniden entstehenden. Die Ursache der Verschiedenheit dieser Reactionen kann nur in der Function gesucht werden, welche die α-Wasserstoffatome der beiden Arten von Cyaniden ausüben. Die primären Nitrile haben deren zwei, die secundären nur eins. Diese Wasserstoffatome werden bei dem Vorgange der Polymerisirung mittelst Natrium verschoben. Sind zwei derselben vorhanden, so können sie mit dem Stickstoff eines Mol. Cyanid zum Radical Amid (NH_2) zusammentreten, welches sich in dem Kyanäthin, Kyanmethin,

Kyanpropiu etc. findet. Diese Bedingung ist bei Anwendung secundärer Nitrile nicht erfüllt, daher der ganz verschiedenartige Verlauf, welchen die Einwirkung von Natrium auf Isopropylcyanid zeigt.

Tertiäre Nitrile, z. B. das Trimethylcarbincyanid: $C(CH_3)_3CN$, werden, da sie überhaupt kein α-Wasserstoffatom aufweisen, die normal-polymeren Cyanuralkyle bilden. Von dem ebenfalls tertiären Phenylcyanid: $C_6H_5.CN$ weiss man dies; denn das daraus mittelst Natrium hervorgehende Kyaphenin ist ohne Zweifel Cyanurtriphenyl: $(C_6H_5)_3(CN)_3$.

Die nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen bestätigen in weiterem Umfange das bezüglich der Wirkung des Natriums auf primäre Alkylcyanide Gesagte.

III. Verhalten des Cyanisobutyls und Cyanisoamyls gegen Natrium;

von

J. Troeger.

Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3$. — Zur Darstellung dieser Base wurden 40 Grm. Cyanisobutyl: $CH(CH_3)_2.CH_2.CN$ (Valeronitril) mit 4 Grm. Natrium (am besten in erbsengrossen Stücken) in einer mit Rückflusskühler verbundenen, durch eine 20 Ccm. hohe Quecksilbersäule[1]) abgeschlossenen Retorte schwach bis zum Eintritt der Reaction erhitzt. Das hierbei entweichende Gas erwies sich als gesättigter Kohlenwasserstoff und war sicherlich Trimethylmethan. Die bald nachlassende Reaction wurde sodann durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt und nach dem Verbrauch alles Natriums beendet. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Cyanisobutyls[2]) (aus einem auf etwa 170° erwärmten Oelbade) wurde der Rückstand mit Wasser einen Tag lang stehen gelassen. Das

[1]) Der Druck scheint übrigens bei dieser Reaction keinen besonderen Einfluss auszuüben.

[2]) Auf 40 Grm. erhielt man bis zu 26 Grm. zurück.

ungelöste braune Harz mit Hülfe von Lösungsmitteln zu reinigen, erwies sich als unthunlich.

Zur Reindarstellung der neuen Base wurde ihre salzsaure Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Aetherlösung des Harzes abgeschieden, mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade behandelt, und aus dem öligen Produkte mit Aether die frei gemachte Base ausgeschüttelt. Nachdem diese dem gleichen Processe noch einmal unterworfen war, bildete sie ein zähes Oel, welches sehr allmählich zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrte. Zum Zweck der Analyse wurde dieses Produkt durch Destillation gereinigt; die Ausbeute davon schwankte zwischen 0,5 Grm. und 3 Grm. auf 20 Grm. zur Wirkung gelangten Cyanids.

0,202 Grm. Kyanbutin gaben 0,5365 Grm. CO_2 und 0,1987 Grm. H_2O, entsprechend 72,42% C und 10,93% H, während das Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3$ 72,3% C und 10,84% H enthält.

Salzsaures Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3 . HCl$ wird am leichtesten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der möglichst reinen Base gewonnen und setzt sich in Krystallen an der Gefässwand ab. Von Wasser und Alkohol wird es leicht aufgenommen; durch Lösen in letzterem und Ausfällen mit Aether erhält man es zur Analyse rein.

0,1879 Grm. desselben gaben 16,9 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. Druck, entsprechend 14,72% N, berechnet nach obiger Formel 14,71%.

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{15}H_{27}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ wird durch Zusatz von conc. Platinchloridlösung zu alkoholischem Kyanbutin und Eindunsten bis zur Krystallisation erhalten. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgender Bestimmung:

0,1952 Grm. verloren bei 120° nicht an Gewicht und hinterliessen geglüht 0,0418 Grm. Pt = 21,4%, berechnet 21,39% Pt.

Die Analogie des Kyanbutins mit dem Kyanäthin und ähnlichen einsäurigen Basen ergiebt sich klar aus der Bildung der zugehörigen „Oxybase", welche durch Erhitzen des Kyanbutins mit Salzsäure oder durch Einwirkung von salpetriger Säure gewonnen wird.

Oxybase des Kyanbutins: $C_{15}H_{15}(OH)N_2$. Dieselbe wurde zweckmässig auf letzterem Wege erhalten, und zwar durch Einleiten des salpetrigsauren Gases in die Eisessiglösung des Kyanbutins.[1]) Die mit Wasser nach beendeter Reaction versetzte und längere Zeit gekochte Lösung schied auf Zufügen von Ammoniak die Oxybase zuerst milchig ab; beim Erkalten wurde sie krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88°—89°.

I. 0,2043 Grm. gaben 0,5372 Grm. CO_2 und 0,2009 Grm. H_2O.
II. 0,2463 Grm. lieferten 23,6 Ccm. N bei 13° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für: $C_{15}H_{26}N_2O$	Gefunden: I.	II.
C	72,0	71,71	—
H	10,4	10,9	—
N	11,2	—	11,25.

Eine weitere Analogie des Kyanbutins mit dem Kyanäthin ergab sich aus seinem Verhalten zu Jodmethyl. Der heisse, wässrige Auszug des durch Erhitzen von Kyanbutin mit Jodmethyl auf 160° erhaltenen Produktes setzte beim Erkalten das krystallinische jodwasserstoffsaure Salz des Methylkyanbutins ab, welches wegen zu geringer Menge nicht weiter verarbeitet wurde. Sein Jodgehalt stimmt auf die Zusammensetzung: $C_{15}H_{20}(CH_3)N_3 . HJ$.

0,115 Grm. gaben 0,0656 Grm. AgJ, entsprechend 0,03705 Grm. J = 32,25 % J, berechnet 32,39 %.

Kyanamylin: $C_{18}H_{33}N_3$. — Zur Darstellung desselben wurden, wie oben (S. 407), 40 Grm. Isoamylcyanid: $CH(CH_3)_2 . CH_2 . CH_2 . CN$ (Capronitril) mit 3,5 Grm. Natrium am Rückflusskühler behandelt. Nach dem Entfernen des unveränderten Cyanids durch Erhitzen auf etwa 200° und nach dem Auslaugen des Cyannatriums mit Wasser wurde der Rückstand in Alkohol gelöst; Zusatz von Wasser bewirkt Abscheidung eines Oeles, welches allmählich radial angeordnete Krystalle absetzt. Nach vielen erfolglosen Versuchen, das

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 342.

Produkt mittelst Abpressens und Umkrystallisirens zu reinigen, gelang die Reindarstellung des Kyanamylins durch Destillation; die übergegangene Masse erstarrt vollständig erst nach mehrtägigem Stehen.

Das Kyanamylin ist eine schwache Base, schmilzt bei 53°; es krystallisirt in sternförmig gruppirten Aggregaten, wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}H_{33}N_3$:

0,2157 Grm. lieferten 27,3 Ccm. N, bei 19° und 761 Mm. Druck, entsprechend 14,55%, berechnet 14,43%.

Zur weiteren Bestätigung der hieraus gefolgerten Zusammensetzung wurden noch einige zum Kyanamylin in Beziehung stehende Verbindungen untersucht. Das salzsaure Salz desselben: $C_{18}H_{33}N_3.HCl$ wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base als weisses, an der Luft feucht werdendes Pulver erhalten.

0,1478 Grm. desselben gaben 16,3 Ccm. N bei 11° und 747 Mm. Druck = 12,83%, berechnet 12,82%.

Das salzsaure Kyanamylin-Platinchlorid:

$$(C_{18}H_{33}N_3.HCl)_2.PtCl_4$$

wird in schönen rothgelben Krystallen durch Eindunsten einer weingeistigen Lösung des obigen Salzes und von Platinchlorid erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0,2189 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen, geglüht, 0,0427 Pt = 19,5%, berechnet 19,57% Pt.

Oxybase aus Kyanamylin: $C_{18}H_{31}(OH)N_3$. Das letztere wurde in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt, sodann mit Wasser zum Verjagen der Essigsäure längere Zeit gekocht, wobei die in der Kälte eingetretene milchige Trübung verschwand. Nach dem Abkühlen hat sich die Oxybase des Kyanamylins in langen, weissen Nadeln abgeschieden. Ihr basischer Charakter ist nur sehr schwach ausgeprägt. Nach der Stickstoffbestimmung und ihrer Bildungsweise hat sie die Zusammensetzung: $C_{18}H_{33}N_2O$.

0,1586 Grm. derselben gaben 13 Ccm. N bei 13° und 744 Mm. Druck = 9,5%, berechnet 9,6%.

Ihr Platinchlorid-Doppelsalz, aus weingeistiger Lösung durch allmähliches Verdunsten abgeschieden, hat nach seinem Platin-Gehalt die erwartete Zusammensetzung:

$$(C_{18}H_{32}N_2O.HCl)_2.PtCl_4.$$

0,1259 Grm. gaben bei 120° Nichts ab und hinterliessen, geglüht, 0,0244 Grm. Pt = 19,4 %, berechnet 19,57 %.

Leipzig, März 1888.

Zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl;

von

E. von Meyer.

(Vorläufige Mittheilung).

Die zur Entstehung von Kyanäthin führende Wechselwirkung von Cyanäthyl und Natrium gehört zu den merkwürdigsten chemischen Vorgängen. Durch früher mitgetheilte[1]) und weiter fortgesetzte Versuche ist diese Reaction von mir einigermassen gekennzeichnet worden: insbesondere konnte die Bildung einer Natrium-Verbindung des Cyanäthyls, die Betheiligung eines Drittheils vom Natrium an der Erzeugung von Cyannatrium und damit im Zusammenhange Entwicklung einer äquivalenten Menge Aethan nachgewiesen werden. Das auf eine secundäre Reaction hinweisende Auftreten von Ammoniak habe ich inzwischen (wenigstens zum Theil) auf ein neben Kyanäthin sich findendes Nebenprodukt zurückführen können.

Einen Schritt näher dem gesteckten Ziele: die Bildungsweise des Kyanäthins selbst aufzuklären, glaube ich durch folgende Beobachtungen gekommen zu sein, über welche jetzt ganz kurz, bald ausführlich, im Zusammenhange mit zahlreichen älteren Versuchen, berichtet werden soll. — Bringt man Natrium zu Cyanäthyl, welches in der etwa

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 264.

gleichen Menge absoluten Aethers gelöst ist, so beginnt eine lebhafte Reaction unter Abscheidung eines weissen Pulvers, welches, das Natrium umkleidend, die völlige Einwirkung des letzteren bald verhindert; ausserdem entwickelt sich ein mit wenig leuchtender Flamme brennendes Gas (jedenfalls Aethan). Der weisse Niederschlag enthält die eine Hälfte des zur Wirkung gelangten Natriums als Cyannatrium, die andere wahrscheinlich als Natriumäthylcyanid:

$$CH_3 . C\overset{H}{\underset{Na}{}} \cdot CN .$$

Das chemische Verhalten dieses durch Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Produktes ist höchst bemerkenswerth. Wird dasselbe in Wasser eingetragen, so löst es sich theilweise; zugleich scheidet sich ein Oel ab, welches allmählich, nach Verdunsten des beigemengten Cyanäthyls, zu schönen Krystallen erstarrt. Diese neue Verbindung hat die gleiche empirische Zusammensetzung, wie Cyanäthyl, ist aber diesem polymer; sie schmilzt bei 47°—48°, siedet nach vorläufiger Beobachtung an einer kleinen Menge zwischen 257° und 258° fast unzersetzt. Die Untersuchung ihres chemischen Verhaltens verspricht wichtige Ergebnisse zu liefern; es sei zunächst nur erwähnt, dass dieselbe kaum basische Eigenschaften besitzt, durch Säuren in Ammoniak und ein leichtflüssiges, stickstoffhaltiges Oel zerlegt wird, welches Silberlösung stark reducirt.

Natrium wirkt auf jene Verbindung in der Wärme energisch ein: Cyanäthyl bildet sich, welches z. Thl. in Kyanäthin übergeht.

Kyanäthin entsteht bei der oben beschriebenen Einwirkung des Natriums auf in Aether gelöstes Cyanäthyl nicht. Auf die Bildung des ersteren aus Propionitril und Natrium fällt aber Licht durch die Ueberführung des obigen Gemisches von Natriumverbindungen in Kyanäthin mittelst Cyanäthyls, und zwar durch Erhitzen mit letzterem auf 150°. Das krystallinische Produkt war nach dem Abpressen von etwas unverändertem Cyanäthyl und nach dem Auslaugen mit Wasser nahezu reines Kyanäthin, welches, aus Alkohol krystallisirt, bei 190°—190,5° schmolz; von der obigen gleich zusammengesetzten Verbindung (Schmelzpunkt 47°—48°)

wurde keine Spur mehr bemerkt. Welche Rolle dieselbe bei dieser Bildungsweise des Kyanäthins spielt, hoffe ich bald aufzuklären.

Versuche mit andern Cyaniden, welche in gleicher Weise, wie das Cyanäthyl, in ätherischer Lösung der Wirkung des Natriums unterworfen werden, sind schon im Gange. Aus Cyanmethyl z. B. hat Hr. Holzwart eine schön krystallisirende polymere Verbindung erhalten. Auch das Studium des Verhaltens von Chloriden und Jodiden gegen das aus den Nitrilen hervorgehende Gemisch von Natriumverbindungen ist schon vor längerer Zeit in Angriff genommen. Endlich verspricht die ebenfalls begonnene Untersuchung der Wechselwirkung von einem solchen Gemisch (etwa aus Cyanäthyl) mit verschiedenen Nitrilen (Cyanmethyl etc.) eine reiche Ausbeute an bedeutsamen Thatsachen zu liefern.

Leipzig, 15. April 1888.

Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers;

von

E. von Cochenhausen.

Obgleich die Härtebestimmung des Wassers durch Seifelösung nicht immer zu sicheren Resultaten führt und um so ungenauer ist, je mehr Magnesiumsalze in dem Wasser enthalten sind, so wird dieselbe doch für technische Zwecke vielfach angewendet, da die Methode ohne grossen chemischen Apparat in wenigen Minuten ein Ergebniss liefert, welches für viele Zwecke genügend ist. Die ursprüngliche von Clark herrührende Methode mit der durch Einführung der Tabelle von Faisst und Knauss erfolgten Verbesserung hat sich immer als die geeignetste erwiesen. Die von Boutron und Boudet[1]) herrührende und von Trommsdorff[2]) empfohlene Methode, welche lediglich durch Anwendung

[1]) Muspratt-Stohmann, Chemie (3. Aufl.) 7, 339.
[2]) Z. anal. Ch. 8, 330; 9, 157.

einer titrirten Seifelösung die Bestimmung der freien Kohlensäure, des schwefelsauren und kohlensauren Calciums und der Magnesiumsalze ermöglichen soll, ist von den Chemikern längst als ganz unbrauchbar gestrichen worden.[1]) Nichtchemiker[2]) wenden dieselbe freilich noch an, da ihre anscheinend leichte Ausführbarkeit etwas Bestechliches hat. Die alte Clark'sche Methode wird so lange angewendet werden, bis ein neues, besseres und schnell ausführbares Verfahren gefunden ist, und ihre Anwendung wird auch berechtigt sein, so lange man dieselbe nur als einen Nothbehelf ansieht. Bei der Reinigung des Wassers für die Zwecke der Wäscherei, Bleicherei, Färberei oder Kesselspeisung macht z. B. die Clark'sche Methode eine regelmässige Ueberwachung des Betriebes überhaupt möglich und verleiht diesem für die gesammte Industrie so wichtigen chemischen Process allein einige Sicherheit.

Die Seifenlösung wird gewöhnlich in der erforderlichen Concentration hergestellt mit Zuhülfenahme einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, welche eine 0,120 Grm. Kalk, CaO, äquivalente Menge Erdalkalisalze in 1 Lit. enthält, also 12° Härte besitzt. Man verwendet demnach zur Titerstellung der Seifelösung Salze, welche nicht in gleicher Weise zersetzend auf Seife einwirken[3]), und von denen das eine nur sehr selten, das andere jedoch niemals in einem natürlichen Wasser vorkommt. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass eine Verbindung, welche in fast einem jeden Wasser entweder bereits vorhanden ist oder in welche der grösste Theil der in einem natürlichen Wasser vorhandenen Kalksalze leicht umgewandelt werden kann, am besten zur Titerstellung der Seifelösung geeignet ist. Es ist dieses das schwefelsaure Calcium.

Das von Fleck[4]) herrührende Verfahren der Bestim-

---

[1]) Reichardt, Z. anal. Ch. 10, (1870), 284. Ost, Organ f. d. Fortschr. d. Eisenbahnw. 25, (1888) 2. Heft.

[2]) Das. 1882, 183. Jahrb. d. Sächs. Ing.- u. Archit.-Vereins 1882, 183. Der Civilingenieur, 1887, 193—232, 371—380, 571—576.

[3]) Kubel-Tiemann, Anleitung etc. S. 21.

[4]) Z. anal. Ch. 7, 351; 11, 383.

mung der kohlensauren Salze, bei welchem man 100 Ccm. des zu untersuchenden Wassers mit einem kleinen Ueberschuss von $^1/_{100}$ Normalschwefelsäure versetzt, hierauf kocht und den Ueberschuss der Säure mit $^1/_{100}$ Normallauge (Lackmus als Indicator) zurückmisst, liefert bei normalen oder nicht sehr stark verunreinigten Wässern Resultate, welche für die Berechnung der Analysenresultate sehr brauchbar sind, und man erhält dabei eine vollkommen neutrale Flüssigkeit, welche meistens alle Kalksalze als Gyps enthält und zur Härtebestimmung sich vorzüglich eignet.

Eine gesättigte Gypslösung ist zuerst von Fleck[1]) zur Titerstellung der Seifelösung verwendet worden. Abgesehen davon, dass Fleck durch die Benutzung einer so concentrirten Gypslösung zu der Einführung von Härtegraden veranlasst worden ist, welche fünfmal so gross sind, als dieselben sonst von deutschen Chemikern angenommen werden und deshalb leicht zu Missverständnissen führen, kann die Verwendung einer nach den Angaben von Fleck dargestellten Seifelösung nicht empfohlen werden, weil die Annahme, dass ein Liter gesättigte Gypslösung 2,45 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 1,01 Grm. CaO enthält, falsch ist. Die Gründe, warum die Angaben in der chemischen Literatur über die Löslichkeit des Gypses in Wasser so sehr von einander abweichen, sind bereits früher angegeben worden.[2]) Eine Gypslösung, welche 3 Wochen lang gestanden hat, enthält, einerlei ob gefällter oder gebrannter Gyps zur Darstellung verwendet worden ist, in 1 Liter:

Temp.	CaO	$CaSO_4$	$CaSO_4 . 2H_2O$
8°	0,805 Grm.	1,955 Grm.	2,472 Grm.
14°	0,827 „	2,008 „	2,540 „
20°	0,847 „	2,057 „	2,601 „

Wenn man daher von einer klaren gesättigten Gypslösung, welche etwa 3 Wochen lang gestanden hat, 149 Ccm. (bei 8°), resp. 145 Ccm. (bei 14°), resp. 142 Ccm. (bei 20°)

[1]) Dingl. Journ. 185, 226.

[2]) v. Cochenhausen, Die Reinigung des Wassers, Chemnitz 1886, M. Bülz. S. 31.

abmisst und mit Wasser auf 1 Lit. verdünnt, so erhält man ohne Anwendung der Wage die Lösung eines Kalksalzes, welche 12° deutsche Härte besitzt und zur Titerstellung der Seifelösung naturgemäss geeigneter ist, als eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, besonders wenn man vor der Ausführung der Härtebestimmung in der angegebenen Weise die Carbonate in Sulfate verwandelt hat.

Die Herstellung einer Gypslösung von bestimmter Concentration gelingt jedoch weit einfacher in folgender Weise:

Nach Lamy[1]) und Maben[2]) enthalten 100 Ccm. Kalkwasser je nach der Temperatur (0°—30°) 0,1381 Grm.—0,1162 Grm. CaO. Durch Zusetzen von titrirter Schwefelsäure (Lackmus als Indicator) zu einer beliebigen Menge (etwa 100 Ccm.) klaren Kalkwassers (alkalifrei) kann man in wenigen Augenblicken die Menge Kalk ermitteln, welche bei der augenblicklich herrschenden Temperatur in der angewendeten Menge Kalkwasser enthalten war, und erhält dabei gleichzeitig eine vollkommen neutrale Gypslösung von bekanntem Gehalt, welche mit Wasser so verdünnt werden kann, dass sie 12° Härte hat. Wenn die angewendete Menge Kalkwasser, welche nicht einmal genau abgemessen zu werden braucht, 0,1335 Grm. CaO enthielt, so spült man die bei dem Titriren erhaltene Flüssigkeit in ein 200 Ccm. fassendes Maassgefäss und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Wenn man nun 180 Ccm. dieser Lösung mit Wasser auf 1000 Ccm. oder die ganze Lösung mit 913 Ccm. Wasser auf 1118 Ccm. verdünnt, so erhält man in beiden Fällen, ohne Benutzung der Wage, eine Gypslösung, welche in 1 Lit. 0,120 Grm. CaO enthält, also die gewünschte Härte von 12° besitzt.

Chemnitz, Laborat. der Technischen Lehranstalten.

[1]) Compt. rend. 86, 338.

[2]) Ber. 1884. Ref. S. 43. Kraut-Gmelin, 6. Aufl. 2, 347.

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Zweite Abhandlung.

Isomerisation bisubstituirter Acetylene und des Dimethylallens unter Einwirkung von metallischem Natrium und Synthese von Acetylencarbonsäuren.

Unter den Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-2} werden die monosubstituirten Acetylene gewöhnlich durch ihre Fähigkeit charakterisirt, mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat, wie auch mit Alkalimetallen zu reagiren. Diese Fähigkeit wird von der Anwesenheit eines nicht substituirten Wasserstoffatoms des Acetylens im Molekül monosubstituirter Acetylene in directe Abhängigkeit gestellt. Für alle anderen Glieder der Reihe C_nH_{2n-2}, als dieses Wasserstoffatom nicht enthaltend, wird die Fähigkeit zu den genannten Reactionen ausgeschlossen.

Die nähere Untersuchung zeigt jedoch, dass eine solche Auffassung nicht völlig den Thatsachen entspricht. Es zeigt sich, dass bisubstituirte Acetylene und auch einige Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen, wenn sie auch keine Kupfer- und Silberverbindungen bilden, doch sehr leicht mit metallischem Natrium reagiren und Metallderivate geben. Letztere stellen grösstentheils weisse Pulver vor, reagiren mit Wasser oder Alkohol und geben dabei ein welches nach seinem Geruche, der Fähigkeit Kupfer- und Silberverbindungen zu bilden, und der Umwandlung in die betreffenden Ketone beim Behandeln mit Schwefelsäure oder Sublimatlösung sich als monosubstituirtes Acetylen erweist. Aus Methyläthylacetylen entsteht dabei Propylacetylen, aus

Dimethylallen das Isopropylacetylen, d. h. unter Einwirkung von metallischem Natrium mit darauf folgender Bearbeitung des Natriumderivats mit Wasser oder Alkohol geht die Isomerisation bisubstituirter Acetylene und des Dimethylallens in monosubstituirte Kohlenwasserstoffe vor sich.

Zur Erklärung des Mechanismus dieser Umwandlung war zu entscheiden, ob die Isomerisation im Momente der Einwirkung des metallischen Natriums auf den Kohlenwasserstoff vor sich geht, d. h. ob direct das Natriumderivat des monosubstituirten Acetylens entsteht, oder ob das Natrium anfänglich nur ein Wasserstoffatom des Radicals auf irgend eine Weise substituirt und das so entstandene Natriumderivat von einer gewissen unbekannten Constitution bei der darauf folgenden Einwirkung von Wasser oder Alkohol sich unter Isomerisation in ein monosubstituirtes Acetylen weiter zersetzt.

Um diese Frage zu entscheiden, musste man die Constitution der entstehenden Natriumderivate nach Möglichkeit zu bestimmen suchen.

Die Untersuchung wurde an den Kohlenwasserstoffen: Methyläthylacetylen, Methylpropylacetylen und Dimethylallen unternommen.

a) Einwirkung von metallischem Natrium auf das Methyläthylacetylen und Synthese der Propylacetylencarbonsäure.

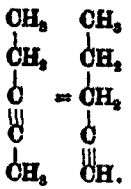
Methyäthylacetylen, bereitet durch Erhitzen von Propylchloracetol mit alkoholischem Aetzkali bei 170°[1]), mit dem Siedepunkte 55°—56°, wurde in einer Quantität von 8 Grm. im zugeschmolzenen Rohr mit metallischem Natrium auf 100° erhitzt. Von Natrium wurde etwas weniger als die theoretische Menge (Molekül auf Molekül) genommen. Nach 4—5stündigem Erhitzen war der Kohlenwasserstoff fast vollständig in das Natriumderivat verwandelt, und im Rohre waren nur noch Spuren von Flüssigkeit geblieben.[2]) Beim

[1]) Vergl. S. 386.

[2]) Die Reaction findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, verläuft aber langsam.

Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Das Natriumderivat, von schmierigen und flüssigen Beimischungen mit Aether befreit, wurde mit Wasser zersetzt, wobei es stark verharzte und einen Kohlenwasserstoff abschied, der mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen Fällungen gab. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Sublimatlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° lieferte er Methylpropylketon, welches bei 101°—102° siedete und mit einer Alkalibisulfitlösung zu charakteristischen Krystallen erstarrte.

Angesichts der Fähigkeit dieses Kohlenwasserstoffs, Kupfer- und Silberverbindungen zu geben und sich unter Einwirkung von Sublimat in das Methylpropylketon zu verwandeln, muss derselbe als Propylacetylen, ein Produkt der Isomerisation des Methyläthylacetylens, anerkannt werden:



Zur Feststellung der Struktur des Natriumderivats und zugleich zur Erklärung des Isomerisationsprocesses schien es rathsam, dasselbe in die betreffende Carbonsäure überzuführen und sodann aus der Structur der erhaltenen Säure Rückschlüsse auf die Struktur des Natriumderivates zu machen. Zu diesem Zwecke benutzte ich die von Bandrowsky, Eltekow und Lagermarck zur Synthese von Acetylencarbonsäuren angewandte Reaction von Kohlensäure auf Natriumderivate.

Eine neue Quantität Natriumderivat, wie eben beschrieben bereitet, wurde in einen zur Hälfte mit Aether gefüllten Kolben eingetragen, der Kolben mit einem Rückflusskühler und andererseits durch ein Rohr, welches kurz über seinem Boden endigte, mit einem trockene Kohlensäure liefernden Apparat verbunden.

Das Gas wurde in einem langsamen Strome während

24 Stunden in den Kolben geleitet, alsdann ein Theil des Pulvers aus dem Kolben genommen und mit Wasser behandelt. Wenn es sich dabei vollständig auflöst, ohne ölige Produkte abzuscheiden, so ist die Reaction beendet. Der Aether wird abdestillirt, das resultirende Natriumsalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die sich aus der Lösung abscheidende rohe Säure war eine braune, dicke Flüssigkeit und wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter dem Drucke von ungefähr 20 Mm. ging bis 125° Wasser und eine geringe Quantität Oel über; alles andere siedete constant bei 125° und erstarrte in der Vorlage zu schönen, federartigen Krystallen, welche die oberen Theile der Vorlage wie mit Eisblumen überzogen. Die Säure schmilzt bei 27° und erstarrt wieder bei 26,5°, ist ziemlich schwer löslich in Wasser, obgleich sie an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin, aus welch' letzteren sie gut krystallisirt. Bei längerer Aufbewahrung zersetzt sie sich mit der Zeit, unter Bildung von Propylacetylen (dem Geruche nach zu urtheilen).

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf zersetzt sich die Säure vollständig in Kohlensäure und Propylacetylen — wenigstens gab ammoniakalische Kupferchlorürlösung, in den erkalteten Apparat eingegossen, den charakteristischen Niederschlag der Kupferverbindung.

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,1213 Grm. Substanz gaben 0,2852 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

II. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,2969 Grm. CO_2 und 0,0817 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	64,14	64,26
H =	7,27	7,19.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_8O_2$, welche verlangt:

C = 64,28; H = 7,14.

Das Baryumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ba + 3H_2O$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, ist leicht

löslich in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung als strahlige Masse und verliert das Krystallwasser bei 100°.

0,3228 Grm. Salz verloren bei 100° 0,042 Grm. Wasser oder 12,93%, berechnet für $3H_2O$ 13%.

0,2808 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,1558 Grm. $BaCO_3$ oder 38,2%, berechnet 38,16%.

Das Calciumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt daraus in dünnen Nadeln und verwittert sehr leicht, weshalb auch für den Krystallwassergehalt keine constanten Zahlen erhalten werden konnten. Bei 100° verliert es alles Wasser und zersetzt sich rasch bei 110°.

0,412 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,088 Grm. CaO, entsprechen 15,18% Ca; berechnet: 15,26%.

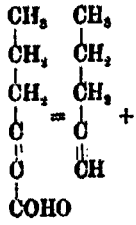
Das Kupfersalz $(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupfer dargestellt, ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glänzenden, blauen Blättchen und zersetzt sich schon beim schwachen Erhitzen der Lösung.

0,2955 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,0725 Grm. CuO, entsprechend 19,62% Cu; der Formel $(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$ entsprechen 19,72%.

Das Silbersalz darzustellen, ist nicht gelungen. Durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Ammoniaksalz der Säure entsteht anfänglich ein Niederschlag, der sich sogleich in Kohlensäure und Valerylensilber zersetzt; letzteres scheidet mit verdünnter Salzsäure Propylacetylen aus. Nach der Analyse der Säure und ihrer Salze kommt ihr die Formel $C_6H_8O_2$ zu; die Fähigkeit der Säure, beim Erhitzen in Propylacetylen und Kohlensäure zu zerfallen, und die Zersetzung ihres Silbersalzes charakterisiren dieselbe scharf als tertiäre Säure. Eine Strukturformel, welche diesen Eigenschaften entspricht, ist folgende:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - COHO,$$

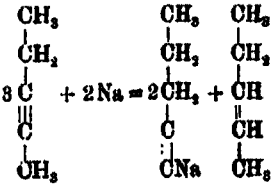
d. h. diese Säure ist Propylacetylencarbonsäure. Ihre Zersetzung beim Erhitzen lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Struktur der Säure beweist auch die Struktur des Ausgangsproduktes, als des Natriumderivates des Propylacetylens:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CNa;$$

daraus ergiebt sich, dass die Isomerisation des Methyläthylacetylens im Momente der Einwirkung des Natriums auf den Kohlenwasserstoff statt findet. Die Reinheit und Einheitlichkeit der aus dem Natriumderivat entstehenden Säure giebt das Recht zu behaupten, dass Wasserstoff, welcher bei der Einwirkung des Natriums auf Methyläthylacetylen frei werden müsste, aber beim Oeffnen der Röhren nicht zu constatiren ist, zur Reduction eines Theils des Kohlenwasserstoffs verbraucht wird, ohne irgend welche Wirkung auf das Natriumderivat auszuüben; folglich kann die Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden.

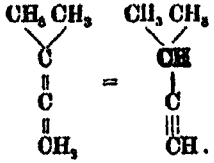
Die Reduction des Kohlenwasserstoffs kann natürlich, ohne in dieser ersten Phase stehen zu bleiben, auch weiter gehen und einen Grenzkohlenwasserstoff, das normale Pentan, geben.[1]) Zu Gunsten einer solchen Deutung der Reaction

[1]) Die Produkte der Reduction sind von mir in diesem, wie auch in anderen Fällen, nicht untersucht worden, theilweise wegen ihrer zu erwartenden Ungleichmässigkeit, hauptsächlich aber wegen der Schwierigkeit, dieselben in genügend grossen Quantitäten zu isoliren.

spricht unter anderem auch der Umstand, dass Lagermarck[1]), als er Natrium im zugeschmolzenen Rohre auf Allylen einwirken liess und die nach der Reaction entstandenen Gase untersuchte, gefunden hat, dass ein Theil davon von Brom absorbirt werde und dass der andere, von Brom unabsorbirbare Theil aus einem Gemisch von Wasserstoff, Luft und Propan bestehe.

b) Einwirkung von metallischem Natrium auf Dimethylallen aus Trimethyläthylenbromid und Synthese der Isopropylacetylencarbonsäure.

Dimethylallen (aus Trimethyläthylenbromid) vom Siedepunkte 39°—40° reagirt mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei 100° dem Aeusseren nach vollkommen analog dem Methyläthylacetylen. Die entstehende Natriumverbindung giebt, mit Wasser zersetzt, ausser theerigen Produkten einen bei 28°—32° siedenden Kohlenwasserstoff, der mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt und beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure (3 Thle. und 1 Thl. Wasser) Methylisopropylketon giebt. Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes entsprachen folglich denen des Isopropylacetylen und liessen voraussetzen, dass auch hier, wie beim Methyläthylacetylen, die Reaction des metallischen Natriums auf Dimethylallen die Isomerisation des letzteren hervorruft.



Zur Bestimmung der Struktur des Natriumderivats wurde durch Einwirkung trockner Kohlensäure das Natriumsalz der entsprechenden Carbonsäure unter denselben Bedingungen, wie beim Methyläthylacetylen, erzeugt. Nach Zersetzung des Salzes durch Schwefelsäure wurde ein

[1]) Journ. russ. physik. chem. Gesellsch. 12, 390.

Aetherauszug erhalten, welcher, nach Abdestilliren des Aethers, unter vermindertem Druck fractionirt wurde. Nach drei Destillationen siedete die Säure constant bei 106°—107° unter etwa 20 Mm. Druck und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse; unter 106° war Wasser mit einer kleinen Menge Säure übergegangen, im Rückstand blieb eine Theermasse zurück. Die Säure hatte den Schmelzpunkt 38° und erstarrte wieder bei 36°; nicht ganz rein blieb sie bis unter 0° flüssig und erstarrte nur im Kältegemisch. Unter gewöhnlichem Druck destillirt die Säure gegen 210° unter starker Zersetzung und Verbreitung des deutlichen Geruchs nach Isopropylacetylen.

In Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich, mit Wasserdampf fast gar nicht flüchtig.

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,1507 Grm. Subst. gaben 0,3560 Grm. CO_2 u. 0,0985 Grm. H_2O.
II. 0,1198 Grm. Subst. gaben 0,2800 Grm. CO_2 u. 0,0762 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	64,35	64,49
H =	7,25	7,15

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_8O_2$, welche verlangt:

$$C = 64,28\,\% \text{ und } H = 7,14\,\%.$$

Das Calciumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen; beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich in langen Tafeln aus.

0,3730 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0817 Grm. CaO, entsprechend 15,63 % Ca; die Formel verlangt 15,26 %.

Das Baryumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in ziemlich grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 100° und giebt dabei alles Krystallwasser ab.

0,2644 Grm. Salz verloren bei 100° 0,0240 Grm. H_2O oder 9,0 %.

Die Formel $(C_6H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 9,11 %.

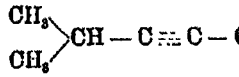
0,2404 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,1558 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 38,10 % Ba; die Formel verlangt 38,16 %.

Das Kupfersalz $(C_6H_7O_2)_2Cu + H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit basischem Kupfercarbonat dargestellt. Es löst sich leicht in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in blauen rhombischen Tafeln und zersetzt sich ziemlich rasch beim Aufbewahren.

0,2015 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,0533 Grm. CuO, entsprechend 21,09 % Cu; die Formel $(C_6H_7O_2)_2Cu + H_2O$ verlangt 20,89 %.

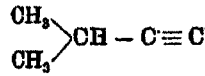
Das Silbersalz erwies sich, wie auch bei der vorhergehenden Säure, als sehr unbeständig; der anfänglich beim Vermischen der Lösungen des Ammoniumsalzes der Säure und von Silbernitrat entstehende Niederschlag beginnt sich aufzublähen, unter Abscheidung von Kohlensäure; im Rückstande bleibt Valerylensilber, welches mit verdünnter Salzsäure Isopropylacetylen abscheidet.

Die angeführten Daten bestimmen den tertiären Charakter der Säure und ihre Struktur als Isopropylacetylencarbonsäure.



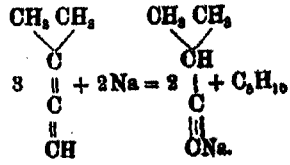
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - C \equiv C - COHO;$$

die Struktur des anfänglichen Natriumderivats muss folgende sein:

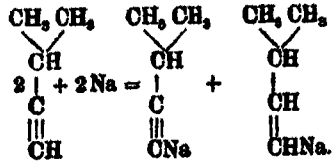


$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - C \equiv CNa.$$

Demnach findet auch hier, wie im vorhergehenden Falle, die Isomerisation im Momente der Einwirkung des Natriums auf den Kohlenwasserstoff statt, und der Umstand, dass die aus dem Natriumderivat entstehende Säure die einzige ist, spricht dafür, dass der bei der Reaction des Natriums auf Dimethylallen freiwerdende Wasserstoff eine Reduction eines anderen Theils des Kohlenwasserstoffs ausübt, und ermöglicht die Reaction folgendermassen auszudrücken:



Die soeben mitgetheilten Resultate stehen mit den Angaben von Eltekow und Lagermarck[1]) über die von ihnen untersuchte Reaction von Natrium auf Isopropylacetylen in zugeschmolzenen Röhren in Widerspruch. Keinen Druck in den Röhren nach Beendigung der Reaction wahrnehmend, nahmen die Autoren an, dass Wasserstoff, der in diesem Falle frei werden müsste und auch in der That frei wird, wenn die Reaction im offenen Gefässe vorgenommen wird, zur Reduction eines Theiles des entstehenden Natriumderivates verbraucht werde, und drückten die Reaction durch folgende Gleichung aus:



Nach dieser Deutung der Reaction vermutheten die Autoren, in den Produkten der Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumderivat zwei Säuren finden zu müssen. Die Versuche, die Säuren zu trennen, blieben erfolglos, und die Verfasser beschrieben nur einige Derivate der vermutheten Säuren, welche durch Einwirkung von Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure entstehen.

Obgleich die Einheitlichkeit der Säuren, die aus Methyläthylacetylen und Dimethylallen erhalten werden, schon a priori den Irrthum beider Autoren bewies, unternahm ich dennoch die Wiederholung ihrer Versuche, um auch durch Synthese der Isopropylacetylencarbonsäure aus Isopropylacetylen ihre Struktur nochmals zu bestätigen.

Das bei 29°—30° siedende Isopropylacetylen wurde im

[1]) Ber. 12, 856.

zugeschmolzenen Rohr mit Natrium behandelt. Die Reaction fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich energisch an, verlangsamt sich jedoch nachher und hört zuletzt augenscheinlich ganz auf. Es ist anzunehmen, dass diese Verlangsamung der Reaction vom Drucke abhängt, welchen der nascirende Wasserstoff ausübt, und sehr wahrscheinlich ist es, dass letzterer unter grösserem Druck das Natrium aus dem Natriumderivat ebenso wie Metalle aus Salzen zu verdrängen im Stande ist, deshalb muss auch die Reaction nur so weit gehen, als der Wasserstoff zur Reduction eines Theils der Reactionsprodukte consumirt wird. Erwärmen beschleunigt die Reduction, weshalb die Reaction bei 100° sich in 3—4 Stunden vollständig vollzieht. Beim Oeffnen des Rohres ist schwacher Druck wahrnehmbar. Das Natriumderivat wurde mit Kohlensäure, wie in den vorhergehenden Fällen, bearbeitet. Das nach Zersetzung des Salzes erhaltene saure Produkt wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach zwei Destillationen siedete die Säure, einen kleinen theerigen Rückstand ausgenommen, vollständig bei 100°—107° unter einem Druck von ungefähr 20 Mm. und erstarrte in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 38°; bei 36° erstarrt die Säure wieder; in unreinem Zustande bleibt sie bis unter 0° flüssig. Das Silbersalz der Säure zeigt die charakteristische Zersetzung in Kohlensäure und Valerylensilber.

Die Eigenschaften dieser Säure sprechen für ihre Identität mit der aus Dimethylallen erhaltenen Säure und bestätigen nochmals die Struktur der letzteren, als der Isopropylacetylencarbonsäure; die Verschiedenheit aber der von Eltekow und Lagermarck erhaltenen Resultate und den meinigen ist leicht zu erklären, wenn man die Fähigkeit der nicht vollkommen reinen Säure, unter dem Schmelzpunkt flüssig zu bleiben, berücksichtigt: die genannten Autoren hatten dieselbe Säure unter den Händen, aber in unreinem, und daher auch flüssigem Zustande.

c) Einwirkung von metallischem Natrium auf Methylpropylacetylen (Hecht's Hexoylen) und Synthese der Butylacetylencarbonsäure.

Der bei 83° — 84° siedende Kohlenwasserstoff: C_6H_{10} war nach Hecht[1]) aus Mannit dargestellt. Seine Struktur, wonach er Methylpropylacetylen ist, wird sowohl durch die von Hecht ausgeführten Oxydationsversuche bestimmt, als auch durch das von mir untersuchte Verhalten des Kohlenwasserstoffes zu Schwefelsäure bestätigt.

In Schwefelsäure (5 Thle. Säure auf 1 Thl. Wasser) löst sich der Kohlenwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr bei ziemlich anhaltendem Schütteln und giebt bei 124°—125° siedendes Methylbutylketon, das mit doppeltschwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung bildet. Die Entstehung des Methyläthylketons aus dem Kohlenwasserstoff schliesst für den letzteren die andere für denselben mögliche Strukturformel des Diäthylacetylens aus, da aus letzterem, bei Einwirkung von Schwefelsäure, in keinem Falle das Methylbutylketon entstehen könnte.

Die Einwirkung von metallischem Natrium auf Methylpropylacetylen ist, von kleinen Verschiedenheiten abgesehen, vollkommen analog derjenigen auf Methyläthylacetylen.

Methyläthylacetylen reagirt mit Natrium langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei 100°, Methylpropylacetylen zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Einwirkung, bei 100° geht die Reaction auch sehr ungenügend vor sich und nur beim Erhitzen auf 150°—160° wird sie beendet. Es lässt sich hier also derselbe Einfluss des Molekulargewichts, wie er auch bei Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene beobachtet wurde, bemerken.

Das Natriumderivat des Methylpropylacetylens giebt bei Zersetzung mit Wasser einen Kohlenwasserstoff, welcher mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt, bei 68°—70° siedet und dem Butylacetylen

[1]) Ber. 11, 1050.

entsprechen müsste. Das Natriumderivat wurde, wie oben beschrieben, in die entsprechende Säure übergeführt. Bei Destillation unter vermindertem Druck siedete dieselbe bei 185° unter einem Druck von 20 Mm. und war noch bei —20° nicht zum Erstarren zu bringen. Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,5185 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O.

II. 0,2168 Grm. Substanz gaben 0,5323 Grm. CO_2 und 0,1540 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	66,69	66,98
H =	7,70	7,89.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_7H_{10}O_2$, welche verlangt:

$$C = 66,66\,\% \text{ und } H = 7,93\,\%.$$

Die Salze der Säure sind grösstentheils löslich in Wasser und krystallisiren gut.

Das Calciumsalz $(C_7H_9O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und krystallisirte aus wässriger Lösung in feinen Nadeln.

0,2828 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0547 Grm. CaO, entsprechend 13,79 % Ca; die Formel $(C_7H_9O_2)_2Ca$ verlangt 13,79 % Ca.

Das Baryumsalz $(C_7H_9O_2)_2Ba$ wurde durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Form einer an Seife erinnernden Masse aus und zerfällt nach langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure in kleine, schuppenförmige Krystalle.

0,2008 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1199 Grm. $BaSO_4$ oder 35,10 % Ba, während die Verbindung 34,88 % Ba enthält.

Das Silbersalz, obgleich es constanter, als die Salze der ersten zwei Säuren ist, konnte dessenungeachtet nicht dargestellt und analysirt werden. Der beim Vermischen von Lösungen von Silbernitrat und von Ammoniaksalz der Säure entstehende Niederschlag schwärzt sich rasch schon

beim Waschen unter Verbreitung eines den Acetylenkohlenwasserstoffen eigenen Geruches. Das Salz ist, wenn auch wenig, in Wasser löslich; in Alkohol löst es sich leicht bei schwachem Erwärmen. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade wird ein Silberspiegel erhalten.

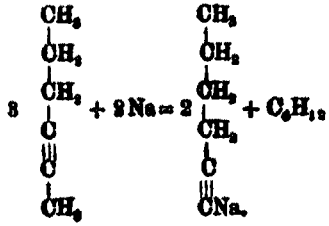
Auf Grund des Mitgetheilten ist die Formel der Säure $C_7H_{10}O_2$ und ihre Struktur entspricht derjenigen der Butylacetylencarbonsäure:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - COHO.$$

Folglich muss die Struktur des Natriumderivates:

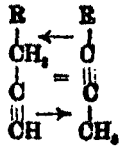
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CNa$$

sein und die Reaction des Natriums mit Methylpropylacetylen wird sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

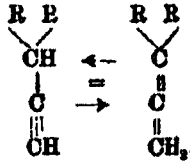


Schliesslich kann ich noch mittheilen, dass ich auch aus Dimethylacetylen eine Aethylacetylencarbonsäure dargestellt habe. Diese Säure bildet lange, nadelförmige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 50° und erstarrt wieder bei 48°.

Wenn man die obigen Mittheilungen mit den Resultaten der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene zusammenstellt, so ist klar, dass wir es hier mit einer Umwandlung zu thun haben, welche gerade umgekehrt ist der im ersteren Falle beobachteten. Monosubstituirte Acetylene, welche sich beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali zu bisubstituirten Acetylenen und zu unsymmetrisch bisubstituirten Allenen isomerisiren, werden regenerirt, wenn man auf die letzteren Produkte metallisches Natrium und darauf Wasser einwirken lässt. Diese doppelte Umwandlung kann allgemein in folgender Weise ausgedrückt werden:

1. 

und

2. 

St. Petersburg, im März 1888.

Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.[1])

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige.)

III. Ueber Benzazimid;

von

Hermann Finger.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Orthodiamine der Benzolkohlenwasserstoffe entsteht eine Classe stickstoffreicher Körper, die P. Griess zuerst mit dem Namen „Azimide" bezeichnet hat.

Genannter Forscher giebt dem einfachsten Repräsentanten derselben, erhalten aus o-Phenylendiamin, die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{vmatrix} N \\ \diagup \\ \diagdown \\ N \end{vmatrix}\!\!>NH$, indem er auf das von ihm studirte Verhalten der orthosubstituirten Uramidobenzoësäuren Bezug nimmt.[2])

Der angeführten Auffassung haben sich namentlich

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 36, 141.

[2]) Ber. 15, 1878.

Zincke und Lawson[1]) bei ihren zahlreichen Untersuchungen über Amidoazoverbindungen und Azimide angeschlossen.

Ihr gegenüber steht die zuerst von Kekulé ausgesprochene Vermuthung, dass Bildung und Eigenschaften der Azimide auf eine innere Diazoamidobindung zurückzuführen seien, wie dies die Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\ \diagdown\\ N=N\end{smallmatrix}$ ausdrückt. E. Nölting und A. Abt[2]) glauben für die Richtigkeit dieser Anschauung ausschlaggebende Beweise gefunden zu haben.

Der von Ladenburg aufgestellten dritten Azimidformel $R\begin{smallmatrix}N\\ \diagup\\ -N\\ \diagdown\\ NH_2\end{smallmatrix}$ ist späterhin keine Berücksichtigung mehr zu Theil geworden.

In einer vorläufigen Mittheilung[3]) hatten A. Weddige und ich die kurze Beschreibung eines aus o-Amidobenzamid und salpetriger Säure erhaltenen Azimids gegeben und hierfür die rationelle Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO-NH\\ |\\ N=N\end{smallmatrix}$ aufgestellt.

Ein Name der so constituirten Verbindung war damals noch nicht in Vorschlag gebracht; dem Vorgange Zincke's folgend, möchte ich dieselbe als „Benzazimid“ bezeichnen.

Herr Weddige hatte die Freundlichkeit, mir das betreffende Arbeitsgebiet zu überlassen, und ich bin nun in der Lage, folgende Mittheilungen zu machen.

Benzazimid. — Wie genannten Orts beschrieben, bildet sich dieser Körper durch die Einwirkung salpetriger Säure auf das Amid der o-Amidobenzoësäure nach folgender Formelgleichung:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CONH_2\\ NH_2\end{smallmatrix} + NOOH = C_6H_4\begin{smallmatrix}CONH\\ |\\ N=N\end{smallmatrix} + 2H_2O.$$

Eine rationelle Darstellungsweise ist kurz folgende:

3 Grm. Anthranilamid werden in wenig Salzsäure ge-

[1]) Ann. Chem. 240, 110; es findet sich hier ausführlichere Litteratur.

[2]) Ber. 20, 2999.

[3]) Dies. Journ. [2] 35, 262.

löst, und nach Verdünnung auf 60—80 Ccm. die berechnete Menge salpetrigsaures Natron, gleichfalls in Lösung, zugegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich das Azimid in Gestallt feiner, verfilzter Nädelchen ab. Zur Reindarstellung krystallisirt man aus heissem Wasser um; auch Alkohol und Benzol sind in der Wärme gute Lösungsmittel. Das so erhaltene Benzazimid stellt feine, schwach rosa gefärbte Nädelchen oder, aus Benzol krystallisirt, silberglänzende Blättchen dar. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei 200° sich zu bräunen und schmilzt bei 211°—212° unter völliger Zersetzung; erhitzt man rasch auf dem Platinblech, so tritt unter Abgabe eines bräunlichen Rauches Verpuffung ein.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1. 0,2300 Grm. gaben 0,0743 Grm. H_2O und 0,4820 Grm. CO_2, entsprechend 3,59 % Wasserstoff und 57,15 % Kohlenstoff.
2. 0,1388 Grm. gaben 0,0462 Grm. H_2O und 0,2915 Grm. CO_2, entsprechend 3,69 % Wasserstoff und 57,28 % Kohlenstoff.
3. 0,0929 Grm. gaben 22,5 Ccm. Stickstoff bei 766 Mm. Druck und 15°, entsprechend 28,59 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_5ON_3$	1.	2.	3.
C = 57,14 %	57,15	57,28	—
H = 3,40 „	3,59	3,69	—
N = 28,57 „	—	—	28,59
O = 10,88 „	—	—	—
99,99 %			

Das Benzazimid hat vorwiegend saure Eigenschaften; concentrirte Salzsäure nimmt in der Kälte die Verbindung zwar auf, scheidet sie jedoch auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

Ebenso verhält sich auch Ammoniakflüssigkeit, die ziemlich leicht löst, beim Verdunsten jedoch das Azimid in langen, bräunlichen Nadeln vom alten Schmelzpunkt wieder abgiebt. Glatt wird die Substanz von Natronlauge, auch kohlensaurem Natron, aufgenommen. Zur Darstellung der Natriumverbindung ist diese Methode nicht rathsam, da beim Eindampfen mit überschüssigem Alkali Zersetzung eintritt.

Benzazimidnatrium erhält man am besten auf folgende Weise: Das Azimid wird mit einer, auch in der Wärme zur Lösung nicht ausreichenden Menge Alkohol übergossen, hierzu auf dem Wasserbade die berechnete Quantität Natron in concentrirt alkoholischer Lösung zugegeben; es tritt eine momentane Lösung der Substanz ein, worauf dann das Natriumsalz in gelblichen Blättchen sich rasch abscheidet. Es ist in Alkohol schwer, sehr leicht in kaltem Wasser löslich; beim Erhitzen für sich oder Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure verpufft es.

Die Analyse zeigt, dass ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist.

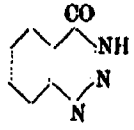
0,0918 Grm. gaben 0,0371 Grm. SO_4Na_2, entsprechend 13,16 % Natrium.

Berechnet für $C_6H_4\begin{smallmatrix}CON.Na\\ \diagdown\\ N=N\end{smallmatrix}$:		Gefunden:
Na	13,6	13,16.

Benzazimidsilber $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CONAg\\ |\\ N=N\end{smallmatrix}\right)$ wird durch Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des Azimids als weisser, käsiger Niederschlag erhalten. Beim Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich noch kleine Nädelchen ab. In Wasser scheint die Silberverbindung ganz unlöslich zu sein; beim Erhitzen schmilzt sie und verpufft dann ziemlich energisch.

Benzazimidkupfer, in analoger Weise aus essigsaurem Kupfer gewonnen, bildet einen gelatineartigen, sehr schwer filtrirbaren Niederschlag; beim Trocknen erhält man eine dunkelgrüne, klebrige Kruste.

Von den Versuchen zur Aufklärung der Constitution des Benzazimids sind einige bis jetzt resultatlos geblieben; sie sollen jedoch hier Erwähnung finden, da nach Beschaffung neuen Materials ihre Wiederholung stattfindet. Die Formel des Benzazimids



führt leicht zu einem Vergleich mit Derivaten des Chinolins oder Chinazolins, und es liegt dann der Gedanke nah, wie bei diesen die Substituirung des Carbonylsauerstoffs durch zwei Atom Chlor zu versuchen, respective sogleich das Produkt der Abspaltung von Salzsäure von der Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}CCl=N\\ |\\ N=N\end{smallmatrix}$ zu erhalten; bis jetzt war eine günstige Einwirkung von Chlorphosphor noch nicht zu erzielen.

Wie schon erwähnt, zeigt die Imidgruppe wohl in Folge der benachbarten Stellung zum Carbonyl, ziemlich aciden Charakter; die aus Benzazimidnatrium und Acetylchlorid versuchte Gewinnung eines Acetylderivates stiess daher auf bis jetzt nicht überwundene Schwierigkeiten. Chlorkohlensäureäther scheint mit dem Azimid eine wohlcharakterisirte Verbindung zu liefern; die geringe Menge des erhaltenen Produktes erlaubte jedoch noch keine nähere Untersuchung. Befriedigende Ergebnisse bei Oxydations- und Reductionsversuchen stehen gleichfalls noch aus. Glücklicher war ich bei der Erzielung von Spaltungsprodukten durch Einwirkung von Säuren und Alkalien. Da die so gewonnenen Ergebnisse mit den bei den Alkylazimiden erhaltenen Resultaten übereinstimmen, so mag erst eine Beschreibung letzterer und der zu ihrer Darstellung nöthigen Ausgangsmaterialien folgen.

Die Alkylazimide lassen sich, wie dies auch schon früher erwähnt[1]), auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Einmal bilden sie sich aus dem Benzazimidnatrium durch Einwirkung vom Jodalkyl, dann aus Orthoamidobenzalkylamiden und salpetriger Säure in analoger Weise, wie das bei dem Azimid selbst der Fall ist:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CONHR'\\ NH_2\end{smallmatrix} + NOOH = 2H_2O + C_6H_4\begin{smallmatrix}CONR'\\ |\\ N=N\end{smallmatrix}$$

Methylbenzazimid. Zur Darstellung desselben aus Benzazimidnatrium wird dieses mit der berechneten Menge alkoholischen Jodmethyls im Rohr auf 110° erhitzt. Nach

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 262.

dem Eindampfen des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade wird das gebildete Jodnatrium mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bequemer und vortheilhafter arbeitet man nach der zweiten Methode: Zu der ziemlich concentrirten Lösung des o-Amidobenzmethylamids in Salz- oder Salpetersäure fügt man die berechnete Menge salpetrigsaures Natron in Wasser unter Schütteln: auch hier vermeidet man grössere Portionen auf einmal in Angriff zu nehmen. Nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei weicher, schwachgelb gefärbter Nadeln des Methylazimids; weitere kleine Mengen desselben erhält man noch aus den Mutterlaugen durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Methylderivat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, unter welchem es anfänglich zusammenschmilzt. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung scheidet den Körper beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln oder seltener in kleinen Rhomboëdern ab.

Das Methylbenzazimid scheint grösstentheils unzersetzt zu sieden und sublimirt in weichen, weissen Nadeln; es tritt hierbei, wie auch beim Lösen in heissem Wasser, ein angenehmer, ätherartiger Geruch auf.

Im Roth'schen Schmelzpunktsapparat[1]) vorsichtig erhitzt, beginnt die Masse gegen 115° zu erweichen und ist bei etwa 123° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

1. 0,2600 Grm. gaben 0,0115 Grm. Wasser und 0,5699 Grm. Kohlensäure, entsprechend 4,54 % Wasserstoff und 59,77 % Kohlenstoff.

2. 0,1238 Grm. gaben 27,3 Ccm. Stickstoff bei 769 Mm. Druck und 16°, entsprechend 26,13 % Stickstoff.

3. 0,0675 Grm. gaben 15 Ccm. Stickstoff bei 737 Mm. Druck und 9°, entsprechend 25,91 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_7ON_3$	1.	2.	3.
C = 59,63 %	59,77	—	—
H = 4,34 „	4,54	—	—
N = 26,08 „	—	26,13	25,91
O = 9,94 „	—	—	—
99,99 %			

[1]) Es wurden sämmtliche Schmelzpunkte hierin bestimmt.

Concentrirte Salzsäure löst das Methylbenzazimid leicht, Zusatz von Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, auch scheint die Bildung eines Jodmethyladditionsproduktes unter gewöhnlichen Umständen nicht von statten zu gehen.

Aethylbenzazimid. — Das zu seiner Darstellung nöthige o-Amidobenzäthylamid $C_6H_4\begin{matrix}CONHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$ wird, wie die sämmtlichen Homologen seiner Reihe, aus Anthranilcarbonsäure (Isatosäure) und dem entsprechenden Amin, hier Aethylamin, gewonnen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\NCOOH\end{matrix} + NH_2C_2H_5 = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}CONHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

Isatosäure wird mit Alkohol zum Brei angerührt, und die berechnete Menge alkoholisches Aethylamin zugegeben. Zur Reinigung kocht man die erhaltene Reactionsmasse mit Alkohol und Thierkohle.

Nach Verdampfen des Alkohols zieht man den Rückstand mit heissem Ligroin aus. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Amid, eine weisse Gallerte aus, die zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum getrocknet wird. Benzol scheidet in der Kälte die gelöste Verbindung in Blättchen oder federartigen Nadeln ab, denen jedoch eine klebrige Substanz hartnäckig anhaftet. Der Schmelzpunkt wurde zu 104°—105° gefunden; vorher findet Erweichen statt.

Mangel an einem günstigen Krystallisationsmittel liess eine völlige Reinigung des Amids nicht zu, so dass die Stickstoffbestimmungen etwas zu niedrig ausfielen.

1. 0,0884 Grm. gaben 12,8 Ccm. Stickstoff bei 20° und 758 Mm. Druck, entsprechend 16,52 %.

2. 0,0858 Grm. gaben 12,6 Ccm. Stickstoff bei 22° und 753 Mm. Druck, entsprechend 16,48 %.

3. 0,1410 Grm. gaben 21,8 Ccm. Stickstoff bei 26,5° und 757 Mm. Druck, entsprechend 16,99 %.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{11}ON_2$	1.	2.	3.
N = 17,07 %	16,52	16,48	16,99.

Zur Ueberführung in das Azimidderivat wird der Körper in derselben Weise behandelt, wie dies bei dem Methylabkömmling beschrieben ist.

Aethylbenzazimid scheidet sich anfangs in öligen Tropfen, später in weichen Nadeln ab. Alkohol, Aether, Chloroform und heisses Wasser lösen leicht; letzteres dient zum Umkrystallisiren der Verbindung. Sie schmilzt nach starkem Erweichen gegen 70° und scheint unzersetzt zu sieden. Der niedere Schmelzpunkt lässt sie weniger gut sublimiren. Wie dem Methylazimid ist ihr ein angenehmer, ätherartiger Geruch eigenthümlich.

Die folgenden Stickstoffbestimmungen bestätigten die Zusammensetzung $C_9H_9ON_3$.

1. 0,1150 Grm. gaben 23,9 Ccm. Stickstoff bei 22° und 758 Mm Druck, entsprechend 23,48%.
2. 0,0859 Grm. gaben 18 Ccm. Stickstoff bei 21° und 758 Mm. Druck, entsprechend 23,79%.

Die Theorie verlangt 24%.

Von weiteren Versuchen in der Aethylreihe musste wegen Mangels an Material abgesehen werden. Es lässt sich wohl ein Verhalten erwarten, welches dem der Methylverbindung völlig entspricht.

Spaltungsprodukte des Azimids und Methylazimids durch Alkalien und Säuren.

Gelegentlich der Beschreibung des Benzazimidnatriums wurde angeführt, dass überschüssiges Alkali zersetzend auf das Azimid einwirke. Methylbenzazimid wird von Kalilauge schon in der Kälte unter Gasentwicklung angegriffen. Zur Ausführung des Versuchs erhitzt man Benzazimid oder die Methylverbindung mit starker Alkalilauge, bis die anfangs sehr lebhafte Stickstoffentwicklung nachzulassen beginnt. Aus der erkalteten Lösung fällt Essigsäure lange, weiche Nadeln eines Körpers, der Mineralsäuren gegenüber die Rolle einer Base spielt, seinen sonstigen Eigenschaften nach sich jedoch als Säure zu erkennen giebt.

Bei vorsichtiger Sublimation erhält man weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145°—146°; rasches Erhitzen bewirkt

unter Zersetzung die Bildung öliger Tröpfchen, die durch Geruch und Chlorkalkreaction leicht als Anilin erkannt werden. Das ganze Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass der so erhaltene Körper „Orthoamidobenzoësäure" sei. Der sichere Beweis wurde durch die Analyse des sehr charakteristischen Kupfersalzes geführt. Nach dem Ausfällen desselben mit essigsaurem Kupfer zerlegt man zur Reinigung mit Schwefelwasserstoff und wiederholt die Fällung.

0,3368 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,0788 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 18,67 % Kupfer; theoretisch berechnen sich 18,85 %.

Der durch Kalilauge bewirkten Spaltung lässt sich durch folgende Gleichungen Ausdruck geben:

1. $$C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}N\end{matrix} + H_2O = N_2 + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix}$$

und

2. $$C_6H_4\begin{matrix}CONCH_3\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O = N_2 + CH_3OH + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix}$$

Methylalkohol selbst wurde nicht nachgewiesen, jedoch liess sich in beiden Fällen ein geringer Kohlensäuregehalt der Kalilauge feststellen.

Nach einer wesentlich andern Richtung hin verläuft die Einwirkung heisser Salzsäure auf das Azimid und Methylazimid. Starke Salzsäure löst, wie schon erwähnt, die beiden Körper in der Kälte ohne Veränderung auf; erhitzt man, so kann auch hier die Bildung von Stickstoff beobachtet werden. Die Reaction verläuft am besten im Einschmelzrohr bei 120°—130°. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich Druck, der Inhalt ist zu einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse erstarrt. Die Gase, über Barytwasser aufgefangen, lassen sich als ein Gemenge von Stickstoff und wenig Kohlensäure erkennen. In den vom Krystallmagma abfiltrirten Mutterlaugen zeigt bei Anwendung von Benzazimid Nessler's Reagens das Vorhandensein von Ammoniak an; Methylbenzazimid liefert Methylamin, an der Carbylaminprobe und dem Platindoppelsalz leicht erkennbar.

0,2257 Grm. Platinsalz gaben 0,0925 Grm. Platin, entsprechend 40,98 %. Methylammoniumplatinchlorid enthält 41,3 % Platin.

Die rückständige Krystallmasse lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; ein geringer Theil ist mit Wasserdämpfen flüchtig und kann auf Grund der Eisenchloridreaction bei sauren Eigenschaften als Salicylsäure[1]) angesprochen werden. Der nicht flüchtige Theil des Gemenges ist chlorhaltig. Sublimirbarkeit, der Schmelzpunkt von 139°—140,5°, sowie sonstige Eigenschaften zeigen, dass Chlorsalylsäure vorliegt.

Die Verbrennung ergab bei Anwendung von 0,1707 Grm. 0,0489 Grm. Wasser und 0,3343 Grm. Kohlensäure, entsprechend 3,18 % Wasserstoff und 53,41 % Kohlenstoff.

Berechnet für $C_7H_5ClO_2$:	Gefunden:
C = 53,7 %	53,41
H = 3,19 „	3,18.

Die Bildung der angeführten Produkte findet Erklärung durch die Gleichungen:

1. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=N\end{cases} + H_2O + HCl = N_2 + NH_3 + C_6H_4ClCOOH.$

2. $C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\ N=N\end{cases} + H_2O + HCl = N_2 + NH_2CH_3 + C_6H_4ClCOOH.$

Als Nebenreaction:

3. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=N\end{cases} + 2H_2O = N_2 + NH_3 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}.$

Die theoretische Anwendung der so gefundenen Resultate zur Beurtheilung der von mir gebrauchten Azimidformel mag am Schluss dieser Abhandlung folgen.

Versuche zur Darstellung eines isomeren Benzazimids.

Bei vorliegender Arbeit war die Absicht vorhanden, den dem Benzazimid isomeren Körper der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CO\,N\\ N-N\\ H\end{matrix}$, resp. seine Alkylderivate aus den Orthoalkylamidobenzamiden zu gewinnen; es war dann ein directer Beweis der für das

[1]) Bei einem unter etwas andern Umständen angestellten zweiten Versuch hatten sich grössere Mengen derselben gebildet.

Benzazimid gegebenen Formel erbracht. Ist nun auch die Herstellung eines solchen Körpers noch nicht gelungen, so hat doch die Untersuchung einige bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Von den zu gedachtem Versuch nöthigen Alkylamidobenzamiden hat Weddige[1]) das Methylderivat aus Anthranilamid und Jodmethyl erhalten; die Darstellung der Aethylverbindung erfolgt in analoger Weise.

Aethylamidobenzamid $C_6H_4{}^{CONH_2}_{NHC_2H_5}$. — Anthranilamid wird mit der berechneten Menge alkoholischen Jodäthyls etwa $1^1/_2$ Stunde im Rohr auf 100° erhitzt; man lässt dann noch zweckmässig 12 Stunden in der Kälte stehen.

Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedickt, und das jodwasserstoffsaure Salz mit Ammoniak zerlegt. Beim Absaugen des Niederschlags scheidet sich im Filtrate eine anfangs ölige, später erstarrende Masse ab, die jedenfalls das bei Gelegenheit zu beschreibende Diäthylderivat darstellt.

Der Schmelzpunkt des aus heissem Wasser umkrystallisirten Aethylderivats liegt bei 128°—129°. Die Ausbeuten sind wie die des Methylderivates wenig befriedigend.

Analyse:

0,1295 Grm. gaben 19,8 Ccm. Stickstoff bei 21° und 758 Mm. Druck, entsprechend 16,92%; berechnet sind 17,07%.

Nitrosomethylamidobenzamid. — Behandelt man Methylamidobenzamid in derselben Weise, wie dies bei den isomeren Amidobenzalkylamiden beschrieben ist, mit salpetriger Säure, so erhält man das zugehörige Nitrosamin:

$$C_6H_4{}^{CONH_2}_{NHCH_3} + NOOH = H_2O + C_6H_4{}^{CONH_2}_{N(NO)-CH_3}$$

Dasselbe scheidet sich rasch in weisslichen Nadeln ab; aus heissem Alkohol erhält man glänzende, schwach gelbe Prismen: heisses Wasser giebt beim Erkalten das Nitrosamin

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 152.

in glänzenden Blättchen ab. Im Schmelzröhrchen erweicht die Substanz gegen 145° und ist bei 149° völlig geschmolzen; wenig darüber hinaus erhitzt, zersetzt sie sich langsam.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1662 Grm. gaben 0,3288 Grm. Kohlensäure und 0,0823 Grm. Wasser, entsprechend 53,95 % Kohlenstoff und 5,49 % Wasserstoff.

2. 0,1575 Grm. gaben 32 Ccm. Stickstoff bei 21° und 762 Mm. Druck, entsprechend 23,19 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_9N_3O_4$	1.	2.
C = 53,68 %	53,95	—
H = 5,03 „	5,49	—
N = 23,46 „	—	23,19
O = 17,93 „	—	—
100,05 %		

Aethylnitrosoamidobenzamid, ganz ebenso gewonnen, bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, matte, schwach gelb gefärbte, prismatische Nadeln, die gegen 110° schmelzen. Aethyl- und Methylverbindung geben beide in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction.

Stickstoffbestimmung:

0,1134 Grm. gaben bei 8° und 749 Mm. Druck 20,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 21,83 %; die Theorie verlangt 21,76 %.

Der Versuch, durch Wasserabspaltung die Nitrosoverbindungen in Körper vom Typus $C_6H_4\begin{matrix}CO\\|\\N\\|\\R'\end{matrix}\begin{matrix}N\\\|\\-N\end{matrix}$ überzuführen, wurde bei dem leichter zugänglichen Methylderivat vorzugsweise angestellt.

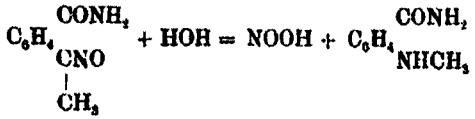
Erhitzen der Substanz für sich, mit Glycerin oder alkoholischem Chlorzink führt nicht zum Ziel. Acetylchlorid liefert eine ölige Base, deren geringe Menge eine nähere Untersuchung noch nicht ermöglichte.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten gegen Salzsäure, und zwar nimmt die Reaction bei Anwendung wässriger oder alkoholischer Säure einen wesentlich verschiedenen Verlauf.

Nach O. Fischer und E. Hepp[1]) erleiden gewisse, in

[1]) Ber. 19, 2991 u. 20, 1247.

der Amingruppe substituirte Nitrosoamine der aromatischen Reihe insofern durch kalte alkoholische Salzsäure eine Umwandlung, als die Nitrosogruppe in den Kern wandert und dort die p-Stellung zum Aminrest einnimmt. Die Behandlung des Methylnitrosoamidobenzamides mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gestattet es nun, die erste Phase des von genannten Forschern beobachteten Processes festzuhalten, nämlich die Abspaltung salpetriger Säure:



Zur Ausführung des Versuchs übergiesst man 1 Grm. der Nitrosoverbindung mit 30°—40° Grm. absolutem Alkohol und leitet einen raschen Strom gasiger Salzsäure bis zu erfolgter Lösung ein; starkes Erwärmen vermeidet man. Schon zu Anfang der Operation lässt die Jodstärkereaction das Auftreten salpetriger Säure erkennen. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens saugt man zur möglichsten Entfernung überschüssiger Salzsäure einen starken Luftstrom längere Zeit hindurch; das salzsaure Salz des Methylamidobenzamids schlägt sich hierbei als gelbes, sandiges Krystallpulver nieder. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base lässt sich aus heissem Alkohol in prächtigen Tafeln erhalten, die jedoch durch Spuren einer fremden Substanz schwach grün gefärbt sind; der Schmelzpunkt lag bei 158° —160°.

Stickstoffbestimmung:

0,1900 Grm. gaben 30 Ccm. Stickstoff bei 14° und 749 Mm. Druck.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N = 18,67 %	18,30.

Hat man die Lösung beim Einleiten von Salzsäure erwärmt, so scheidet sich das Methylderivat in nur geringen Mengen und stark verunreinigt ab; beim Neutralisiren macht sich ein starker Geruch geltend, der dem des oben beschriebenen Methylbenzazimids sehr ähnlich ist.

Nach der gemachten Beobachtung lag es nahe, das Verhalten des Nitrosoamins gegen wässrige Salzsäure zu prüfen; die Untersuchung lieferte ein überraschendes Resultat.

Wird Nitrosomethylanthranilamid mit einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge concentrirter Salzsäure übergossen, so beginnt auch hier die Entwicklung salpetriger Säure sofort. Directer Zusatz von Ammoniak scheidet den grössten Theil der Nitrosoverbindung unverändert wieder ab. Lässt man die Lösung in der Kälte stehen, so schlägt sich nach mehreren Stunden eine gelbe, krümlige Masse nieder; dieselbe wird nach dem Absaugen mit concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt giebt schon an reines Wasser unter intensiver Grünfärbung Salzsäure ab; rascher vollzieht sich die Spaltung mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man grüne Nädelchen, die beim Trocknen sich stark verfilzen. Die Grünfärbung der Substanz konnte leicht den Glauben erwecken, dass hier sich die Umlagerung zur p-Nitrosoverbindung vollzogen habe, allein das Ausbleiben der Liebermann'schen Reaction und die nicht ganz zutreffenden Analysen geben eher der Vermuthung Raum, dass ein complicirter Condensationsprocess stattgefunden hat. Untersuchungen mit neuem Material werden hoffentlich bald eine Erklärung des interessanten Vorgangs geben. Erwähnen will ich noch, dass der fragliche Körper sich auch bei Anwendung alkoholischer Salzsäure in sehr geringen Mengen bildet.

Das Aethylnitrosoamin wird von Salzsäure bedeutend rascher angegriffen, und scheint hier die Zersetzung leicht weiter zu greifen.

Theoretischer Rückblick.

Das Resultat vorliegender Arbeit giebt den Beweis, dass die Einwirkung salpetriger Säure auf Orthodiamine auch dann zu Azimidbildung führt, wenn das eine Amidradical nicht mehr direct mit dem Kern verbunden ist.

Die Aufstellung der angewendeten Constitutionsformel ist auf Grund folgender Erwägungen geschehen:

Die Bildung eines und desselben Methylazimids aus Amidobenzmethylamid und Benzazimidnatrium fordert den

Schluss[1]), dass die Imidgruppe an das Carbonylradical gebunden sei; es ergiebt sich dann von selbst, dass die Bindung der Stickstoffatome die einer inneren Diazoamidoverbindung ist. Der Bildung des Azimids lässt sich leicht die eines Diazochlorids vorausgehend denken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + NOOH + HCl = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N=NCl\end{matrix}$$

und

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH.H\\N=N.Cl\end{matrix} = HCl + C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N=N\end{matrix}.$$

Das ganz dem einer echten Diazoverbindung gleiche Verhalten des Azimids gegen Salzsäure berechtigt wohl ferner zu der Annahme, dass eine Umlagerung im Sinne der Griess'schen Formel hier nicht stattgefunden hat. Absolute Gewissheit wird die gegebene Anschauung dann gewinnen, wenn aus dem Methylnitrosoamidobenzamid durch Wasserabspaltung ein dem Methylbenzazimid isomerer Körper der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CON\\|\\N=N\\|\\CH_3\end{matrix}$ gewonnen ist.

Die Untersuchung der beschriebenen Körperclasse wird fortgesetzt.

Leipzig, im Januar.

---

[1]) Siehe A. Weddige u. Finger, ferner E. Nölting u. A. Abt a. a. O.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

VIII. Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen;

von

C. Willgerodt.

Die nachfolgende Arbeit wurde von mir bereits im Jahre 1884 ausgeführt und war auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg[1]) Gegenstand eines Vortrages. Die Veranlassung zu derselben war die Absicht, aromatisch alkylirte primäre bis tertiäre Hydroxylamine der Formeln

$$X.O.NH_2,\ (XO)_2:N.H,\ (XO)_3:N$$

zu erzeugen. Bei den bis jetzt ausgeführten Versuchen sind dergleichen Körper nicht entstanden; die Jodstickstoffarten wirkten vielmehr immer jodirend auf die Phenole ein, indem sie sich mit denselben umsetzten. Der Lauf der Reaction lässt sich beispielsweise durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$C_6H_5(OH) + JNH_2 = C_6H_4J(OH) + NH_3$$
$$C_6H_5(OH) + J_3N = C_6H_2J_3(OH) + NH_3$$

Die Beweisführung, dass sich bei der Behandlung von Carbolsäure mit Jodstickstoff Ammoniak regenerirt, ist schwierig und gefährlich, weil der Jodstickstoff lange ausgewaschen und vom Ammoniak befreit werden muss. Bei dieser Operation wird nun aber der Jodstickstoff sehr empfindlich, so dass er selbst bei vorsichtigem Arbeiten unter Wasser zu explodiren vermag. Da Wunden, veranlasst durch explodirenden Jodstickstoff, schwierig heilen, so ist zu rathen, bei der Wiederholung dieser Versuche mit der grössten Vorsicht zu Werke zu gehen. Zur Verminderung der Explosionen wurde der Jodstickstoff auf Leinwandfilter gebracht, die etwas über den Rand des Trichters hervorragten, und ausgewaschen. Die von Ammoniak befreite Substanz

[1]) Tagebl. d. 57. Vers. d. Nat. u. Aerzte zu Magdeburg S. 304.

versenke man gleich mit dem Filter in die alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung und trage sie nicht in kleinen Portionen mit Hülfe harter Spatel in dieselbe ein. Sobald das Filter von der rasch reagirenden Flüssigkeit benässt wird, scheint keine Explosion mehr eintreten zu können: ich habe zum wenigsten keinen Unfall zu verzeichnen. Die Umsetzung geht prompt unter starker Ammoniakentwicklung von statten. Nachdem dies constatirt worden war, hatte es selbstverständlich keinen Zweck mehr, mit den gefährlichen ausgewaschenen Verbindungen zu arbeiten: die Phenolatlösung wurde mit dem so leicht erhältlichen Gemisch von Jodstickstoff und Ammoniak versetzt. Schliesslich wurde auch dieser Weg der Darstellung der Jodphenole verlassen und in der Weise gearbeitet, dass gepulvertes Jod in alkoholisch-wässrig-ammoniakalische Phenollösungen eingetragen wurde. Es ist wohl anzunehmen, dass sich in diesem Falle die Jodirung auf zweierlei Weisen vollzieht: erstens mit Hülfe des sich bildenden Jodstickstoffes, zweitens direct mit dem Jode selbst.

Ueber die Resultate, die ich schon vor 4 Jahren mit Hülfe gedachter Jodirungsmethoden erzielte, berichte ich kurz folgendermassen:

Behandelt man eine alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung mit fertig gebildetem Jodstickstoff, so erhält man als Hauptprodukt der Reaction Trijodphenol vom Schmelzp. 155°, nebenbei aber auch einen Körper, der in langen Nadeln krystallisirt und bei 73° schmilzt, es kann dies wohl nur p-Jodphenol sein, dessen Schmelzpunkt, als bei 64°—66° liegend, angegeben wird.

Bei der Jodirung wässrig-alkoholisch-ammoniakalischer Phenollösungen mit Jodpulver entsteht scheinbar als Hauptprodukt o-Jodphenol, ausser diesem entstehen aber jodhaltige Verbindungen vom Schmelzp. 71°, 130°, 143° und 156°, Substanzen, die zum Theil noch nicht vollständig gereinigt worden sind, die aber von vorn herein ein Gemisch von p-Jodphenol, Trijodphenol und sehr wahrscheinlich auch von Dijodphenolen repräsentiren.

Wässrig-alkoholische Lösungen von β-Naphtolkalium

liefern mit Jodstickstoff vorzüglich Monojod-β-naphtol; dasselbe wird nach beendigter Reaction aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Form eines dunklen Peches erhalten. Alkoholisch-wässrig-ammoniakalische β-Naphtollösungen liefern beim Eintragen von Jodpulver ebenfalls Monojod-β-naphtol, welches sich zunächst als dunkles Oel abscheidet; durch Destillation mit Wasserdämpfen, oder durch fractionirtes Lösen und Krystallisiren aus wässrigem Alkohol lässt sich dasselbe rein darstellen.

Das Monojod-β-naphtol krystallisirt in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 100° liegt; es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, dazu auch in alkalischen Lösungen, ist aber fast unlöslich in Wasser; mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig.

Da diese Verbindung auch von Medola[1]) auf anderem Wege dargestellt und als o-β-Jodnaphtol erkannt wurde, so ist dieselbe von mir nicht genauer studirt worden.

Beim Jodiren des β-Naphtols nach meiner Methode können ausserdem Nebenprodukte auftreten, wovon das eine in Nadeln krystallisirt und bei 223° schmilzt; das andere dagegen ist ein amorpher, weissgrauer Körper.

Um die Brauchbarkeit meiner Jodirungsmethode zu erproben, habe ich Hrn. Kornblum veranlasst, Phenole mit Hülfe derselben zu jodiren; über die fast vollendete Arbeit werde ich später mit demselben eingehend berichten, heute will ich nur die von uns erzielten Resultate kurz aufführen. Wir haben das Monojodthymol in grösserem Massstabe dargestellt und bewiesen, dass die bei 69° schmelzende Verbindung der Formel $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{2}{C}_3H_7\underset{3}{(OH)}\underset{6}{J}$ entspricht. Sie liefert einen bei 52° schmelzenden Aethyläther und einen bei 71° schmelzenden Essigsäureester; der Schmelzpunkt des Pikrinsäure-monojodthymoläthers liegt bei 155° und der der Benzoësäure bei 95°.

Das o-Kresol liefert Dijod-o-kresol vom Schmelzp. 69,5°; das p-Kresol dagegen führte zu den bereits bekannten

[1]) Journ. chem. soc. 47, 525.

Mono- und Dijodparakresolen, die zuerst durch Schall[1]) und Dralle bekannt wurden.

Mit den Untersuchungen derjenigen Körper, welche bei der gedachten Jodirung aus Metakresol entstehen, sind wir beschäftigt.

Freiburg i. B., im Mai 1888.

IX. Vorläufige Mittheilungen zur Kenntniss der Hydrazine;

von

C. Willgerodt.

Wie ich bereits mitgetheilt habe, bilden sich bei der Einwirkung von a-m-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin unter geeigneten Umständen zwei in physikalischer Hinsicht verschiedene Körper, die zu denselben Derivaten[2]), nämlich zum Dinitrosoazobenzol und Dinitroazobenzol führen. Die feste dieser Verbindungen, erhalten durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin, ist mit Sicherheit als ein symmetrisches Dinitrophenyl-phenylhydrazin erkannt; die syrupöse Flüssigkeit dagegen die aus denselben Ausgangsmaterialien mehrere Male in der Wärme erhalten worden ist, später aber als solche mit Hülfe alkoholischer Lösungen nicht wieder rein gewonnen werden konnte, lieferte bei der Verbrennung Zahlen, die auf Nitrosonitrophenylphenylhydrazin hindeuteten. Dass dieser Körper indessen nicht vorliegen kann, dafür spricht sein Uebergang in Dinitroazobenzol beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd; denn die Annahme, dass die Nitrosogruppe der Verbindung in alkoholischer Lösung durch das Oxyd zur Nitrogruppe oxydirt wird, ist unzulässig. Die Entstehung genannten Abkömmlings der Schmiere könnte nun noch auf zweierlei Art erklärt werden: 1. In der syrupösen Flüssig-

[1]) Ber. 17, 2583.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 350 ff.

keit befindet sich festes symmetrisches Dinitrophenylphenylhydrazin in Lösung vor, 2. die Schmiere repräsentirt eine Modification jener Verbindung. Da es uns niemals gelungen ist, den festen symmetrischen Körper durch Lösen in Alkohol oder Aether bleibend zu verflüssigen, so wird die Annahme, dass der Syrup die feste Verbindung als solche gelöst enthalte, hinfällig, und es steigert sich die Wahrscheinlichkeit: bei der Einwirkung von *α*-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin bilden sich unter geeigneten Umständen zwei verschiedene symmetrische Dinitrophenyl-phenylhydrazine.

Sollte sich diese, aus den angegebenen Versuchen abgeleitete, bis jetzt noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellte Thatsache durch weitere sorgfältige Arbeit als richtig erweisen, dann wären wir gezwungen, unsere Theorie über die Hydrazine, sowie aller derjenigen Verbindungen, in welchen mehrere Stickstoffatome direct mit einander verknüpft sind, in einem ähnlichen Sinne zu erweitern, wie die der Kohlenstoffverbindungen durch die Hypothesen von Le Bel und van t'Hoff, die erst, besonders durch die hervorragenden Arbeiten von J. Wislicenus und nach ihm durch die Veröffentlichungen von V. Meyer zum Allgemeingut der Chemiker geworden sind. Lieferte das Phenylhydrazin zwei symmetrische, geometrisch isomere Dinitrophenylderivate, dann könnte wohl kaum noch ein Zweifel darüber obwalten, dass unsere Wissenschaft später drei isomere a-m-Dinitrophenyl-phenylhydrazine zu verzeichnen haben würde, da sich zu den beiden symmetrischen Verbindungen auch noch eine unsymmetrische gesellen müsste.

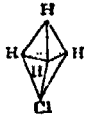
Nimmt man an, dass das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraëders ruht, und dass seine in den Verbindungen stets zur Geltung gelangenden drei Hauptaffinitäten nach den Ecken des gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind, in dem die beiden Tetraëder zusammenstossen, während die beiden Nebenaffinitäten, wie sie z. B. zur Bildung der Salze des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge dienen, nach den beiden übrig bleibenden Ecken hin functio-

niren, solassen sich die angedeuteten Isomeriefälle des Phenylhydrazins ganz einfach erklären.

Zum Verständniss der vorstehenden Hypothese sei angegeben, dass das fünfwerthige Stickstoffatom, Ammoniak, Salmiak etc. den folgenden Formelsymbolen entsprechen könnten:


Stickstoff.

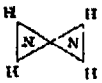

Ammoniak.


Salmiak.

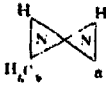
Da indessen der Stickstoff in Hydrazinen und Azoverbindungen, die allein in dieser Arbeit in Betracht zu ziehen sind, stets dreiwerthig auftritt, so soll derselbe, der Einfachheit halber, bei den nun folgenden Erörterungen in den geometrisch zur Anschauung zu bringenden Formeln durch das beistehende Symbol (gleichseitiges Dreieck) wiedergegeben werden.

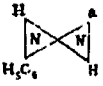


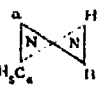
Das Hydrazin, die Azogruppe, die drei isomeren Monosubstitutionsprodukte des Phenylhydrazins entsprechen darnach den folgenden Formeln:


Hydrazin.


Azogruppe.


gleichseitig


diagonal

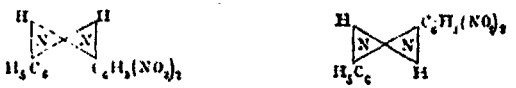


symmetrisches — unsymmetrisches

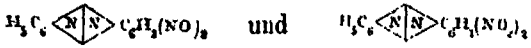
a-Phenylhydrazin.

Aus den gegebenen räumlichen Formeln erhellt, dass die symmetrischen, geometrisch isomeren a-m-Dinitrophenylphenylhydrazine zu denselben Derivaten zu führen vermögen:

I. II.



können liefern:



Dinitroazobenzol. und Dinitrosoazobenzol.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass, wenn die Verbindungen I und II existiren, der Körper I derjenige sein dürfte, der sich am leichtesten durch Oxydation in Azoverbindungen überführen lassen würde. In dem Augenblicke, in welchem die einseitig gelagerten Wasserstoffatome weg oxydirt würden, müssten sich die frei werdenden Stickstoffvalenzen neutralisiren und die Stickstoffatome mit einer Seite aneinander legen. Läge dagegen bei der Oxydation die Formel II vor, so müsste durch Drehung des einen Systems oder durch Rotiren beider Systeme in entgegengesetzter Richtung die diagonale Stellung der Wasserstoffatome in die der gleichseitigen verwandelt werden, wenn durch die Oxydation dieselben Azoverbindungen erzielt werden sollen.

Ob eine solche Drehung in allen Fällen statt haben muss, ist bis jetzt nicht vorauszusehen und muss experimentell festzustellen gesucht werden. Meines Erachtens sind immerhin diagonal symmetrische, geometrisch isomere monoalkylirte Phenylhydrazine von solcher Stabilität denkbar, dass eine Drehung der Systeme nicht stattfindet. Die Oxydation solcher Körper dürfte durch jene Eigenschaft erschwert oder unmöglich gemacht werden; sollte sie indessen ohne Drehung der Systeme eintreten, so könnten nur neue Oxydationsprodukte erwartet werden.

Am Schlusse dieser vorläufigen Mittheilung angelangt, unterlasse ich es nicht, noch mitzutheilen, dass es mir jetzt gelungen ist, die oben in Rede stehende syrupöse Flüssig-

keit, das vermeintliche zweite symmetrische a-m-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, mit Sicherheit darzustellen, so dass ich binnen kurzer Zeit die wahre Natur derselben zu ergründen vermag. Bringt man kalte ätherische Lösungen des a-m-Dinitrochlorbenzols und des Phenylhydrazins zusammen, so gelangt man stets zu der syrupösen und nicht zu der festen Verbindung.[1])

Nach dieser Erkenntniss habe ich mit Hrn. Menge Parallelversuche mit anderen Nitrohalogenbenzolen und Phenylhydrazin angestellt, und wir haben bereits gefunden, dass das a-o-Dinitrobrombenzol, in kalter alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin vereinigt, zu dem in rothen Nadeln krystallisirenden, bei 165° schmelzenden Nitrobromphenylphenylhydrazin der Formel $C_6H_3Br(NO_2)_{1:4:3}.(NH)_2.C_6H_5$ führt (die Analyse desselben wurde bereits ausgeführt). Dieses Hydrazin liefert beim Kochen mit Eisessig ein in weissen Nadeln auftretendes, bei 124° schmelzendes Nitrosobromazobenzol $C_6H_3Br(NO).N=N-C_6H_5$ (C, H, N und Br der Verbindung sind bereits bestimmt worden).

Bei der Oxydation des Nitrobromhydrazobenzols mit Quecksilberoxyd entsteht sehr leicht das entsprechende Nitrobromazobenzol, welches in rothen Nadeln krystallisirt, und bei 103,5° schmilzt.

Besonders interessant für mich war nun aber die Wahrnehmung, dass das a-o-Dinitrobrombenzol in kalter ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin, wie das a-m-Dinitrochlorbenzol einen Syrup liefert, mit dessen Untersuchung wir beschäftigt sind. Wir haben denselben noch nicht analysirt, haben aber constatirt, dass derselbe weder durch Kochen mit Eisessig in Nitrosobromazobenzol, noch durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Nitrobromazobenzol übergeführt werden kann. Durch Analyse dieses dickflüssigen Körpers, sowie durch Feststellung seiner Molekulargrösse mit Hülfe

[1]) Um keiner Täuschung anheimzufallen, studire ich augenblicklich die Einwirkung des Aethers auf Hydrazine ohne jeden Zusatz, da sich bei meinen Versuchen ergeben hat, dass sich dieselben in ätherischer Lösung ziemlich schnell bräunen.

der Raoult'schen[1]) Methode werden wir festzustellen suchen, ob auch in diesem Falle an einen symmetrischen, geometrisch-isomeren Körper gedacht werden kann.

Aehnlich wie beim Phenylhydrazin scheint sich die Sache auch bei den Tolylhydrazinen zu gestalten. Versuche, ausgeführt von den Herren Menge und O. Mayer, lehren, dass das o- und p-Tolylhydrazin bei der Behandlung mit kalten alkoholischen Lösungen von Pikrylchlorid, a-m-Dinitrochlorbenzol, a-o-Dinitrochlor- und -brombenzol zu den entsprechenden Hydrazinen und über diese zu den gewünschten Derivaten führen. Mit den Reactionen genannter Ausgangsmaterialien in kalten ätherischen Lösungen sind wir beschäftigt.

Auf mehr Schwierigkeiten ist Hr. Walter gestossen, Nitrohalogenhydrazine, Nitrohalogenazobenzole, sowie Nitrosohalogenazobenzole zu erhalten oder doch in einander überzuführen. Selbst bei sehr vorsichtig ausgeführten Reactionen in der Kälte haben wir bereits in mehreren Fällen gleich goldglänzende Verbindungen von so hohen Schmelzpunkten erhalten, dass wir des Glaubens sind, dass in diesen Körpern schon die Nitrosohalogenazobenzole und keine Hydrazine mehr vorliegen, eine Annahme, die dadurch unterstützt wird, dass sich jene Substanzen nicht mit Quecksilberoxyd oxydiren lassen.

Da wir die schönen neuen Verbindungen noch nicht analysirt haben, so unterlassen wir es jetzt darüber weiter zu berichten; wir werden nach vollendeter Arbeit darauf zurückkommen.

Freiburg i. B., im Mai 1888.

---

[1]) Diese Methode gedenken wir ausserdem noch auf alle diejenigen für diese Arbeit in Betracht kommenden Substanzen anzuwenden, deren Molekulargrössen zweifelhaft erscheinen könnten.

X. Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne;

von

Ad. Claus.

Auf Grund seiner neueren Untersuchungen über die Terephtalsäure und ihre Hydro-Additionsderivate mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff gelangt auch v. Baeyer[1]) zu dem Resultat, dass von den jetzt gebräuchlichen Benzolformeln nur noch meine Diagonalformel, als dem eigenthümlichen Verhalten des Benzols Rechnung tragend, in Betracht kommen kann. Allein schliesslich glaubt er doch auch diese Formel verwerfen zu müssen, weil die Constitution der Dihydroterephtalsäure nach seiner Ansicht in keiner Weise mit ihr in Einklang zu bringen sei. — Um die Entstehung dieser Verbindung, welche nach seinen Untersuchungen die beiden addirten Wasserstoffatome in Orthostellung enthält, interpretiren zu können, kommt v. Baeyer auf die schon früher einmal von Kekulé angedeutete, aber sogleich wieder aufgegebene Hypothese von der Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffs im Benzol zurück, und indem er dieselbe mit den meiner Diagonalformel zu Grunde liegenden Anschauungen combinirt, sucht er eine neue Formel für die Constitution des Benzols zu entwickeln, die er zum Unterschied von der Diagonalformel mit der, wohl der Bezeichnung „centrale Bindung" dieser entlehnten, Benennung: „centrische Formel" bezeichnet wissen will! — Was man sich aber als die wesentliche, massgebende Grundlage dieser neuen Formel vorzustellen hat, und wie sich eigentlich v. Baeyer selbst dieselbe denkt, darüber dürfte man zu einer präcisen und klaren Auffassung auch mit dem besten Willen nicht aus seinen theoretischen Deductionen gelangen können, und darum scheinen mir dieselben einer etwas eingehenderen

[1]) Ann. Chem. 245, 120 ff.

Besprechung zu bedürfen; um so mehr, als in ihnen manche Anschauungen ohne weiteres zur Beweisführung benutzt sind, vor deren Anwendung nicht nur, sondern vor deren Discussion, ja vor deren Berührung sich bis jetzt die Chemiker ganz allgemein gescheut haben.

Zunächst sagt v. Baeyer S. 122, durch die sich immer mehr einbürgernde Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen in der Chemie sei heute die Schwierigkeit, die Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffatoms zu erklären, gehoben, freilich dürfe man sich nicht vorstellen, dass im Benzol die sechs vierten Valenzen im gewöhnlichen Sinne in Freiheit seien. — Abgesehen davon, dass man doch nicht zugleich annehmen kann, ein Kohlenstoffatom ist dreiwerthig und hat doch — einerlei in welchem Sinn — eine freie vierte Valenz, sondern dass man bei der letzteren Annahme doch nur von einem dreiwerthig functionirenden, seiner Anziehungstheilung nach aber immer vierwerthigen Atom reden darf, kann ich auch in der Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen, so sehr ich dieselben sonst für bestimmte Zwecke schätze, nicht das Mittel zur Beseitigung der gedachten Schwierigkeit anerkennen. Und dass dem so ist, dass man auf diesem Weg nicht so leicht zu einer klaren Vorstellung gelangt, dafür hat Baeyer in seinen folgenden theoretischen Erörterungen den schlagendsten Beleg geliefert. Denn nach denselben sollen die sechs Kohlenstoffatome in Folge der Anziehung ihrer freien Valenzen so gedreht sein, dass die letzteren ihrer Richtung nach in die Ebene des Ringes nach innen zu fallen und sich dort gegenseitig so paralysiren können, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen! — Liegt nun aber schon an und für sich in der Idee, dass einerseits die Kohlenstoffatome mit nur je drei Valenzen wirksam sein, oder, wie Baeyer geradezu sagt, nur dreiwerthig sein sollen, dass andererseits aber gerade ihre vierten freien Valenzen durch ihre Anziehung die Lage der Kohlenstoffatome bedingen, also doch zur Wirkung kommen sollen, ein directer Widerspruch, so ist weiter gar nicht zu verstehen, was man sich unter dem „sich gegenseitig paralysiren“ der

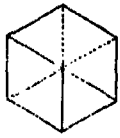
vierten Valenzen Anderes, als ein gegenseitiges Ausgleichen ihrer Anziehung — das ist also ein Binden der Valenzen — vorstellen soll. Damit aber steht dann wieder die im weiteren von v. Baeyer gegebene neue Bezeichnung, die das Wesentliche seiner ganzen Vorstellungsweise ausdrücken soll, die Bezeichnung von der „durch die centrale Lage bedingten Passivität der ungebundenen Valenzen“ im schroffsten Gegensatz.

Man sieht, dieser Versuch v. Baeyers, eine neue Formel für das Benzol mit neuen Begriffen zu entwickeln, hat zu keinem glücklichen Ergebniss geführt. Und dass im Grund schliesslich auch die Ansicht v. Baeyer's über die Constitution des Benzols trotz seiner gegentheiligen Versicherung auf nichts anderes hinausläuft, als auf meine Diagonalformel mit dem Begriff der centralen Bindung, das geht so recht deutlich aus seiner S. 126 entwickelten Anschauung von den mechanischen Beziehungen im Benzol hervor. „Man findet“, sagt hier v. Baeyer wörtlich, „durch das Modell des Benzols in mechanischer Beziehung zwei Gruppen von Kräften ausgedrückt, welche im entgegengesetzten Sinn wirken, nämlich einerseits die centralen Valenzen, welche . . . . . , und andererseits die peripheren, welche . . . . . Im Benzol halten sich diese Kräfte das Gleichgewicht u. s. w.“ — Wie man mit dieser Vorstellung den Begriff der Passivität der centralen Valenzen vereinigen will, ist mir unerfindlich. Dass beide Arten von Valenzen wirken, dass sie also beide zur Geltung kommen, ist hier ausdrücklich zugegeben, und da die peripheren Valenzen diese Wirkung auf den mechanischen Zusammenhalt des Kohlenstoffrings im Benzol selbstverständlich im gegenseitig gebundenen, ausgeglichenen Zustand ausüben, so wird man logischer Weise für die centralen Valenzen nicht annehmen können, dass sie die, der Richtung nach wohl entgegengesetzte, dem Wesen nach aber gleichartige Wirkung im unverbundenen Zustande ausüben sollen. Aber auch abgesehen davon, wie man sich überhaupt irgend einen Effect auf den für die chemischen Beziehungen in Betracht kommenden Zusammenhang des Benzolkernes durch irgend

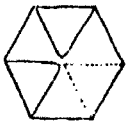
eine Valenz hervorgebracht denken will, ohne dass diese chemisch in Thätigkeit, d. h. ohne dass sie gebunden ist, kann ich mir nicht vorstellen. — Man gelangt also bei genauer und consequenter Verfolgung gerade dieser Deductionen v. Baeyer's direct und unweigerlich zu der Diagonalformel mit der centralen Bindung; und es wird nun leicht sein, zu erläutern, dass auch die Entstehung solcher Additionsprodukte, die sich durch Anlagerung von zwei einwerthigen Atomen oder Atomgruppen an den Benzolring in Orthostellung bilden, nach meiner Formel eben aus der Natur der centralen Bindung ihre einfachste und selbstverständlichste Erklärung findet.

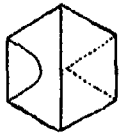
Wenn man sich nämlich auch die centrale Bindung im Benzolkern ursprünglich aus dem Ausgleich der vierten Valenzen je zweier in Parastellung zu einander stehender Kohlenstoffatome hervorgegangen vorstellt und vorstellen kann, so darf man daraus nicht weiter folgern, dass in der perfect gewordenen centralen Bindung nun auch blos der einfache Zusammenhang der drei in Parastellung zu einanderstehenden Kohlenstoffpaare repräsentirt sei: Im Gegentheil ist vielmehr dadurch, dass sich die drei durch die Diagonalen ausgedrückten Bindungen in einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte getroffen haben, eine Verschmelzung — wenn ich so sagen darf — dieser drei Anziehungsausgleichungen bewirkt worden, derart, dass nun alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns vermittelst der Aufwendung je einer sogenannten Valenz, also durch die centrale Bindung, in einer directen, gemeinschaftlichen Verbindung mit einander stehen, und hierin findet das eigenartige Wesen der centralen Bindung seine präcise Definition, dass durch Aufwendung je einer Valenz jedes Kohlenstoffatom des Benzolringes nicht nur mit einem Kohlenstoffatom — wie bei den gewöhnlichen Bindungen — sondern zugleich mit allen fünf anderen Kohlenstoffatomen des Benzolkernes in directe chemische Verbindung getreten ist, indem die sechs Valenzen in einem Punkt ihre gemeinschaftliche Ausgleichung finden. — Es wird nicht nöthig

sein, diese Anschauung im Einzelnen und des Nähern hier zu verfolgen, um zu verstehen, dass nun, wenn unter theilweiser Lösung dieser centralen Bindung eine Addition von zwei einwerthigen Atomen oder Resten an das Benzol erfolgt, nicht immer gerade die von zwei in Parastellung zu einander stehenden Kohlenstoffatomen herrührenden Valenzen dazu in Anspruch genommen werden müssen: Von den sechs im Mittelpunkt des Benzolkernes ausgeglichenen centralen Valenzen können nach dieser Vorstellung vielmehr ebenso gut zwei Valenzen, welche zwei zu einander orthoständigen Kohlenstoffatomen angehören, für die Addition verwendet werden; ja es ist hiernach sogar die Möglichkeit vorauszusehen, dass am Benzolkern auch eine Addition an zwei metaständigen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. — Ohne diese letztere Möglichkeit, zu deren Heranziehung vor der Hand noch keine thatsächlich nachgewiesene Reaction Veranlassung bietet, hier zunächst weiter in Betracht zu ziehen, mögen zur Erläuterung der ortho- und para-ständigen Additionen noch die folgenden kurzen Betrachtungen dienen. Veranschaulicht man sich die erstere in dem folgenden Schema I, indem man die zur Addition verwendeten centralen Valenzen durch punktirte Linien bezeichnet:

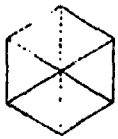


so sieht man: dem von der centralen Bindung bleibenden Rest ist das Gleichgewicht entzogen, und die zur gegenseitigen Ausgleichung gebliebenen vier centralen Valenzen werden sich leicht in zwei gewöhnliche, das heisst nur zwischen je zwei Kohlenstoffatomen bestehende, Bindungen combiniren, und zwar können sie das in zweierlei Weisen, wie es die beiden folgenden Figuren II u. III zum Ausdruck bringen:

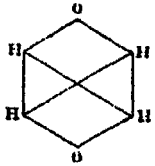




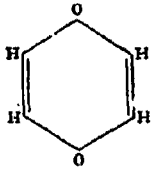
das heisst, nach Figur II wird ein Ring mit zwei doppelten peripheren Bindungen, nach Schema III ein solcher mit einer doppelten und einer diagonalen Bindung erzeugt werden können: Ob zugleich mit der orthoständigen Addition eine Umlagerung des Restes der centralen Bindung im Sinn eines der beiden letzten Schemen stets erfolgen muss, oder ob Derivate von dem, dem Schema I entsprechend gebundenen Kern existiren können, darüber muss eine Meinungsäusserung vor der Hand noch verschoben werden. Etwas anders stellt sich das Verhältniss, wenn die Addition durch zwei paraständige (um eine kurze Bezeichnung zu gebrauchen) Valenzen besorgt wird; der dann bleibende Rest der centralen Bindung repräsentirt zwei diagonale Bindungen, wie es das folgende Schema IV veranschaulicht:



und da unter diesen Umständen in diesem Rest der centralen Bindung das Gleichgewicht nicht gestört ist, so muss es mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass, wenn nicht alle, so doch die meisten auf dem Wege der Paraaddition entstandenen Benzolderivate sich auf den nach diesem Schema IV construirten Kohlenstoffring zurückführen lassen; für das Chinon z. B. wird man in keiner anderen Weise einen, allen seinen Eigenschaften besser Rechnung tragenden Ausdruck finden können, als ihn die folgende Formel V repräsentirt:



In dem Chinon haben wir nicht mehr eine wirklich aromatische, aber doch eine den aromatischen Verbindungen in allen Eigenschaften noch sehr nahe, jedenfalls näher als den fetten Körpern stehende Verbindung vor uns, die z. B. durch Wasserstoffaddidition ungemein leicht in das zu den aromatischen Verbindungen gehörige Hydrochinon übergeht; diesen Beziehungen giebt die Formel V in geradezu überraschender und einfacher Weise Ausdruck, denn nach ihr ist die für die aromatischen Verbindungen charakteristische und massgebende centrale Bindung aller sechs Kohlenstoffatome zwar nicht mehr vorhanden, dagegen ist eine ihr sehr nahestehende, viervalenzige centrale Bindung geblieben, durch welche genau so, wie es oben zur Charakteristik des Benzols für die Beziehungen der sechs Kohlenstoffatome ausgeführt wurde, vier Kohlenstoffatome des C_6-ringes in einer eigenthümlichen, gemeinschaftlichen Verbindung mit einander stehen, die sich sowohl zu zwei ortho- (und meta-), wie zu zwei para-ständigen Valenzenpaaren lösen kann. Während meine Formel also allen den Reactionen, auf welche man bisher die Strukturformel für das Chinon:

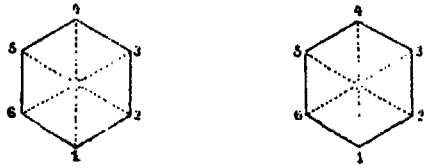


zu begründen pflegte, in gleich einfacher Weise, wie diese, Rechnung trägt, bietet sie, abgesehen von dem oben Gesagten, den wesentlichen Vortheil, dass sie die Ableitung der Nietzki-Kehrmann'schen secundären und tertiären

Chinone in gleich einfacher Weise gestattet, ohne die Annahme einer Verschiebung der Bindungen, wie sie Formel VI erheischt, zu erfordern. —

Mit den vorstehenden Erörterungen, so kurz zusammengedrängt dieselben auch sein mögen, scheint mir wenigstens vor der Hand, bis Controversen weiteres veranlassen, in genügender Weise dargethan zu sein, dass meine Diagonalformel mit dem für sie abgeleiteten Begriff der centralen Bindung in jeder Hinsicht Alles leistet, was man nach dem heutigen Stand unserer chemischen Kenntnisse zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate von einer Constitutionsformel für das Benzol verlangen muss und verlangen kann: Nur ein Punkt, wenn er sich eigentlich aus meinen obigen Deductionen auch schon von selbst ergiebt, dürfte hier noch mit einigen Worten ausdrücklich zu besprechen sein, schon allein aus dem praktischen Gesichtspunkt, weil durch seine besondere Betonung voraussichtlich der von mir geltend gemachten Anschauung manche Gegner erspart werden dürften. Dieser Punkt betrifft die Stellung, welche meine Diagonalformel der klassischen Kekulé'schen Benzolformel mit abwechselnder einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome gegenüber einnimmt: einer Formel, der entgegen oder auch nur zu nahe zu treten, sich sicherlich viele Chemiker gescheut haben und scheuen aus Pietät vor den unschätzbaren Diensten, welche die mit dieser Formel in die Chemie eingeführten Anschauungen Jahrzehnte lang für die Entwicklung unserer Wissenschaft geleistet haben. — Während man nämlich bis jetzt die Diagonalformel, wie es scheint, stets als einen directen Gegensatz gegen die Kekulé'sche Formel bildend betrachtet hat, ist das nach den im Vorstehenden gegebenen Ausführungen nicht im entferntesten der Fall. Im Gegentheil schliesst die erstere, die Diagonalformel, die letztere in sich ein, sie ist eine Erweiterung, eine Verallgemeinerung derselben; die sechs centralen Valenzen sind in der centralen Bindung so ausgeglichen, dass sie unter Umständen auch als drei, zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen aus-

geglichene Bindungen zur Geltung kommen können; sie repräsentiren also in gewissem Sinne geradezu die doppelten Bindungen der Kekulé'schen Formel. Ja auch die von Kekulé zur Erklärung der Gleichheit für die beiderseitigen Orthostellungen jedes Kohlenstoffatoms des Benzolkerns angenommene Hypothese von dem Wechsel der doppelten und einfachen Bindung jedes Kohlenstoffatoms nach rechts und links kann in der Diagonalformel in der einfachsten und natürlichsten Weise ihren Ausdruck finden, wie es wohl auch ohne weitere Beschreibung die beiden folgenden Schemata zur Anschauung bringen:



Ich möchte diese Notiz nicht schliessen, ohne v. Baeyer meinen ganz besonderen Dank dafür auszusprechen, dass er mir durch seine Arbeit die Veranlassung zu dieser Klarlegung meiner Ansichten gegeben hat, zumal ich nicht verleugnen will, dass auch meine Anschauungen bei dieser Controverse selbst an Klarheit und Bestimmtheit gewonnen haben. Um so mehr bedauere ich es, dass ich mich noch gegen einen persönlichen Vorwurf, den mir v. Baeyer bei Gelegenheit der Besprechung meiner Diagonalformel entschieden ganz irrthümlicher Weise gemacht hat, energisch verwahren muss. v. Baeyer sagt nämlich in seiner wiederholt citirten Abhandlung S. 121 wörtlich: „Ogleich Claus in dem mir unbegreiflichen Irrthum befangen ist, dass seine Formel keine räumliche Bedeutung habe u. s. w."! Ich muss gestehen, als ich diesen Passus gelesen habe, bin ich mehr als erstaunt gewesen, denn dass ich so etwas überhaupt niemals wirklich ausgesprochen habe, weiss ich ganz bestimmt; aber auch eine Aeusserung, die zu einer derartigen irrigen Auffassung meiner Ansichten v. Baeyer

hätte veranlassen können, ist mir nicht erinnerlich, und ich bin sehr gespannt darauf, wie v. Baeyer seinen Vorwurf rechtfertigen will. Oder sollte v. Baeyer etwa meine, in den Berichten 20, S. 1423 gemachte Bemerkung, — in der ich gegenüber R. Meyer beweise, dass sich ein wesentlicher Unterschied für die Ortho- und Para stellungen in der Diagonalformel auch ohne jede Beziehung zu einer räumlichen Vorstellung allein aus der Verschiedenheit der Atomverkettung herleiten lasse, — so falsch verstanden haben, obgleich doch in derselben Abhandlung sogar auf derselben Seite in den direct vorhergehenden Sätzen wiederholt von der räumlichen Anordnung des Benzolkernes im engeren Sinn sowohl, d. h. in Form des Octaëders, sowie von der Lagerung in der Ebene die Rede ist? Ebensowenig kann doch auch die in demselben Aufsatz S. 1425 gegen J. Thomsen gemachte Bemerkung, „dass ein Beweis für die räumliche Gruppirung der Kohlenstoffatome des Benzolkernes im Gegensatz zur Gruppirung derselben in einer Ebene nicht vorliege," Veranlassung zu der Meinung geben, ich hätte je von meinen Anschauungen räumliche (im allgemeinen Sinn) Vorstellungen ausgeschlossen. — Mir genügt sogar die Sentenz v. Baeyer's: „als ob man von Symmetrie sprechen könne, ohne damit räumliche Vorstellungen zu verbinden," nicht, meine Ansicht geht vielmehr dahin, dass man, auch ohne von Symmetrie zu sprechen, überhaupt nicht die Beziehung mehrerer Atome sich denken kann, ohne denselben auch eine räumliche Beziehung zu vindiciren.

Freiburg, Mai 1888.

Chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden;

von

R. Fresenius.

Als 1885 das alte Gemeindebadhaus im Gemeindebadgässchen zu Wiesbaden abgebrochen wurde, fand sich an der Stelle, an welcher das neue Gemeindebadhaus steht, eine schon seit langer Zeit gefasste, aber gar nicht oder doch nur in untergeordnetem Maasse benutzte Quelle, welche zwar mit der von meinem Sohne, Prof. Dr. H. Fresenius, untersuchten, 30 Meter entfernten Schützenhofquelle in einem gewissen Zusammenhange steht, aber doch als besondere Quelle anzusehen ist. Dieselbe ist in das Gemeindebadgässchen geleitet worden. Man steigt zu dem Brunnen auf mehreren Treppenstufen hinab und kommt dann zu dem reichlich fliessenden Auslauf mit Ausgussschale aus Basaltlava.

Da von dem Wasser dieser Quelle jetzt ein umfassender Gebrauch gemacht wird, so unternahm ich im Auftrage des Gemeinderathes zu Wiesbaden eine eingehende Untersuchung dieses Thermalwassers, deren Resultate ich nachstehend mittheile.

Das Wasser der Quelle ist, abgesehen von zuweilen darin sich findenden, ganz vereinzelten Ockerflöckchen, klar. Seine Temperatur betrug am 20. August 1886, bei einer Luftwärme von 24,8° 15,2°. Die Bestandtheile des Wassers sind die bekannten der Wiesbadener Thermen. Das specifische Gewicht fand ich bei 19° gleich 1,004827.

Da ich die Originalzahlen der Analyse bereits in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang 40 S. 1ff. mitgetheilt habe, und die analytischen Methoden dieselben waren, welche ich auch bei der 1885 ausgeführten Analyse des Kochbrunnens[1]) anwandte, so gebe

[1]) Dies. Journal [2] 35, 125.

ich hier nur die Zusammenstellung der Resultate und eine Vergleichung der Bestandtheile der drei neu untersuchten Thermen Wiesbadens: der kleinen Schützenhofquelle, der Schützenhofquelle und des Kochbrunnens.

Bestandtheile der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtth.
Chlornatrium	5,138331
Chlorkalium	0,155925
Chlorlithium	0,026319
Chlorammonium	0,014521
Chlorcalcium	0,591311
Brommatrium	0,004010
Jodnatrium	0,000013
Schwefelsaurer Kalk	0,137989
„ Strontian	0,017933
„ Baryt	0,000431
Kohlensaurer Kalk	0,115566
Kohlensaure Magnesia	0,093822
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002062
„ Manganoxydul	0,000842
Arsensaurer Kalk	0,000184
Phosphorsaurer Kalk	0,000035
Kieselsäure	0,051467
Summe	6,350761
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,101098
Kohlensäure, völlig freie	0,291557
Summe aller Bestandtheile	6,743416

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Borsäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, organische Substanzen, sämmtlich in sehr geringen Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtth.
Chlornatrium	5,138331
Chlorkalium	0,155925
Chlorlithium	0,026319
Chlorammonium	0,014521
Chlorcalcium	0,591311
Bromnatrium	0,004010
Jodnatrium	0,000013
Schwefelsaurer Kalk	0,137989
„ Strontian	0,017933
„ Baryt	0,000431
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,166415
„ kohlensaure Magnesia	0,142967
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,002844
„ „ Manganoxydul	0,001164
Arsensaurer Kalk	0,000184
Phosphorsaurer Kalk	0,000035
Kieselsäure	0,051467
Summe	6,451859
Kohlensäure, völlig freie	0,291557
Summe aller Bestandtheile	6,743416

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a β.

Vergleichende Zusammenstellung der in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile der kleinen Schützenhofquelle mit denen der Schützenhofquelle, wie des Kochbrunnens zu Wiesbaden.

Gehalt in 1000 Gewichtstheilen Wasser; die Carbonate als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	Kleine Schützenhofquelle, untersucht 1886 von R. Fresenius	Schützenhofquelle, untersucht 1879 von H. Fresenius	Kochbrunnen, untersucht 1885 von R. Fresenius
Chlornatrium	5,138331	5,154046	6,828976
Chlorkalium	0,155925	0,157510	0,182392
Chlorlithium	0,026319	0,025228	0,023104
Chlorammonium	0,014521	0,012840	0,017073
Chlorcalcium	0,591311	0,585858	0,627303
Bromnatrium	0,004010	0,002534	0,004351
Jodnatrium	0,000013	0,000028	0,000017
Schwefelsaurer Kalk	0,137989	0,134366	0,072480
„ Strontian	0,017933	0,020362	0,021929
„ Baryt	0,000431	0,000010	0,001272
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,166415	0,200873	0,306979[1])
„ kohlensaure Magnesia	0,142967	0,189695	0,270650
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,002844	0,003005	0,009283
„ „ Manganoxydul	0,001164	0,000928	0,001236
Arsensaurer Kalk	0,000184	0,000060	0,000225
Phosphorsaurer Kalk	0,000035	—	0,000028
Borsaurer Kalk	Spur	Spur	0,001039
Kieselsaure Thonerde	—	0,000401	—
Phosphorsaure Thonerde	—	0,000334	—
Kieselsäure	0,051467	0,050907	0,062714
Summe	6,451859	6,538485	8,431051
Kohlensäure, völlig freie	0,291557	0,308144	0,296600[1])
Stickgas	Spur	Spur	0,005958
Summe aller Bestandtheile	6,743416	6,846629	8,733609

[1]) Infolge eines Versehens bei der Berechnung der Analyse ist in der in diesem Journ. [2] **35**, 126 mitgetheilten Zusammenstellung der Bestandtheile des Kochbrunnens der doppelt kohlensaure Kalk zu hoch und die freie Kohlensäure zu niedrig angegeben, was ich hiermit berichtigend bemerke.

Ueber das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol;

von

Arthur Michael.

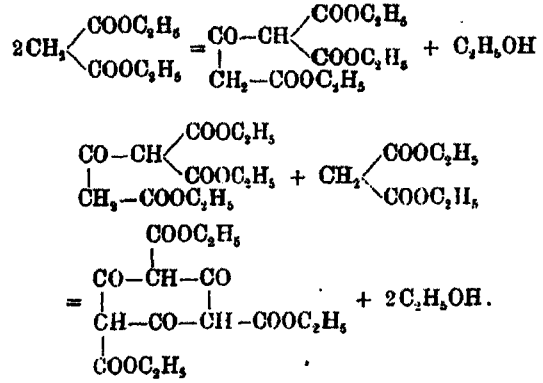
Vor einiger Zeit[1]) wurde auf die Bildung des Methylumbelliferons durch Stehenlassen einer kalten Lösung von Resorcinol in alkoholischem Natriumacetessigäther, und ferner auf die Bildung eines fluorescirenden Körpers bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther hingewiesen. Der letzte Körper bildet sich allerdings beim mehrwöchentlichen Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther und Resorcinol in der Kälte, aber die Menge des Produktes ist verhältnissmässig gering, und die Reindarstellung desselben, wegen der gleichzeitigen Bildung von amorphen Nebenprodukten, sehr schwierig. Viel leichter und in reichlicher Menge, kann man die Verbindung erhalten, wenn man einer Lösung von Resorcinol in Acetessigäther, zu der man in der Kälte festes Natriumäthylat zugefügt hat, zehn Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, und zwar werden die Reagentien im äquivalenten Verhältniss angewendet. Man erhält ein reineres Produkt, wenn die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, da das Gemisch sich leicht an der Luft oxydirt, wobei Nebenprodukte gebildet werden. Die Masse wird in Wasser gelöst, und die Lösung angesäuert, wobei die neue Verbindung sich ausscheidet. Man reinigt den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, und erhält eine schöne, weisse, in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 191° — 191,5° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper löst sich in kaltem Wasser fast nicht, in heissem spärlich, ist leicht löslich in heissem Alkohol und mässig in kaltem.

Die Lösung des Körpers in Alkalien besitzt eine sehr starke Fluorescenz, die besonders in verdünnter Lösung her-

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 454.

vortritt, und der Fluorescenz des β-Methylumbelliferons sehr ähnlich ist. Die Substanz zeigt ziemlich stark saure Eigenschaften, und wird nicht aus einer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5$, sie unterscheidet sich daher von der des Methylumbelliferons durch den Mehrgehalt der Elemente von Kohlendioxyd. Die Constitution dieser Verbindung wurde in höchst einfacher Weise aufgeklärt, da sie beim Erhitzen auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt quantitativ in Methylumbelliferon und Kohlendioxyd sich spaltet. Sie ist daher eine β-Methylumbelliferoncarbonsäure, eine Ansicht über die Constitution, welche durch die Eigenschaften des Körpers bestätigt wird.

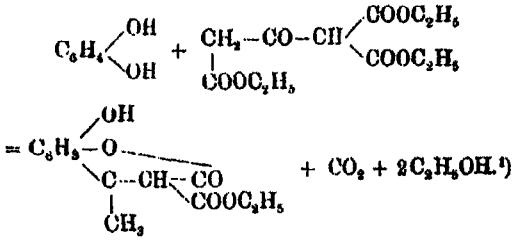
Die Bildung eines solchen Körpers wird verständlich, wenn man die Untersuchung von v. Baeyer[1]) über die Einwirkung von Malonäther auf Natriummalonäther in Betracht zieht. v. Baeyer nimmt allerdings an, dass der Phloroglucintricarbonäther sogleich entsteht durch Alkoholaustritt aus 3 Mol. Malonäther, allein man ist gewiss berechtigt anzunehmen, dass intermediärer Acetontricarbonäther gebildet werde, und dass erst durch weitere Condensation desselben mit Malonäther das Phloroglucinderivat entstehe:



Die Bedingungen meines Versuches sind aber gerade der Bildung eines solchen intermediären Produktes günstig,

[1]) Ber. 1885, 3454.

und ferner wird der gebildete Ketonsäureäther sogleich mit dem Resorcinol sich vereinigen, wobei er der Einwirkung des Natriummalonäthers entzogen wird. Die Bildung der β-Methylumbelliferoncarbonsäure aus Acetontricarbonäther und Resorcinol ist offenbar der Bildung des Methylumbelliferons aus Acetessigäther und Resorcinol analog, nur findet hier Kohlendioxydabspaltung statt:

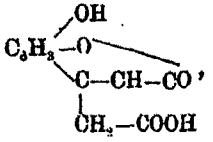


Die Bildung des Acetontricarbonäthers durch Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther in der Kälte ist gewiss nicht ohne Interesse, und ich habe einen Versuch angestellt, um den Körper zu isoliren. Es wurde Malonäther mit festem Natriumäthylat auf dem Wasserbad erhitzt, und in der That entsteht auf diese Weise eine kleine Menge eines hoch siedenden Oels, das vielleicht den Acetontricarbonäther repräsentirt; es wurde aber nicht weiter untersucht, da v. Baeyer die Fortsetzung seiner Versuche beabsichtigt.

Tufts College, Mass.

---

[1]) Diese Constitution scheint mir wahrscheinlicher als



obwohl man hierüber nur Vermuthungen anstellen kann.

Berichtigung.

In meiner kürzlich in diesem Journal[1]) abgedruckten II. Mittheilung über Jodphenolsulfonsäuren sind auf S. 337 Zeile 8 von unten die Worte „fast ausschliesslich" zu streichen, da in der Kälte in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von A. Hantke[2]) bei der Sulfonirung des Orthokresols in gewissen Mengen eine zweite Säure erhalten werden kann. Ihr Kaliumsalz lieferte beim Jodiren mit Jod und Jodsäure das a. a. O. S. 341 beschriebene schwer lösliche wasserfreie Kaliumsalz, und erklärt sich nunmehr die Beobachtung seiner Entstehung beim Jodiren des Kaliumsalzes der Orthokresolparasulfonsäure $[(OH)_1(CH_3)_2(SO_3H)_4]$ durch die Gegenwart einer geringen Menge des Isomeren. Wie ich mich inzwischen überzeugen konnte, liefert ganz reines, durchaus einheitliches Kaliumsalz der Parasulfonsäure keine Spur dieses zweiten Produktes, sondern lediglich orthojod-orthokresolparasulfonsaures Salz.

Fr. Kehrmann.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 334—342.

[2]) Ber. 20, 3209.

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren haben Conrad und Guthzeit[1]) den zuerst von Ehrlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther dargestellten Acetmalonsäureäther genauer untersucht, und fanden, dass weder mittelst Natriumäthylats noch Natriums ein Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen ist, da der Körper unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummalonsäureäther dargestellte Methintricarbonsäureäther. Conrad und Guthzeit glaubten dieses von anderen substituirten Malonsäureäthern abweichende Verhalten durch das Vorhandensein von drei mit einem Kohlenstoff verbundenen negativen Radicalen erklären zu können. Seitdem hat aber Staller[2]) die Cyanacetessig- und Malonsäureäther und James[3]) und Elien[4]) den Diacetessigäther erhalten, und diese Körper geben nicht allein stabile Natriumderivate, sondern sie erweisen sich von bedeutend stärker saurer Natur als Acetessig- oder Malonsäureäther. Es schien mir, dass dieses abnorme Verhalten der Conrad-Guthzeit'schen Verbindungen eben in einer verschiedenen Constitution zu suchen war, und dass eine neue Untersuchung der Körper vielleicht Aufschlüsse über die viel discutirte Frage der Constitution des Natriumacetessigäthers liefern würde.

Der Acetmalonsäureäther ist vor Kurzem von Lange[5]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonäther erhalten, und als identisch mit dem durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther dargestellten

[1]) Ann. Chem. 214, 31.
[2]) Compt. rend. 95, 142 u. 285.
[3]) Ann. Chem. 226, 211.
[4]) Rec. chim. 3, 255.
[5]) Ber. 1887, S. 1825.

Körper beschrieben worden. Es hat sich aber bald herausgestellt, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper eigentlich grundverschieden sind. Der aus Malonsäureäther dargestellte Körper repräsentirt den wirklich als ziemlich starke Säure wirkenden Acetylmalonsäureäther, während die aus Acetessigäther erhaltene isomere Verbindung neutral ist.

Es wurde der Carbäthoxylacetessigäther sowohl nach den Angaben von Conrad und Guthzeit als durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, sowie auf das im trocknen Aether suspendirte, trockne Natriumsalz[1]), endlich auf das durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf eine verdünnte ätherische Lösung von Acetessigäther darstellbare Natriumsalz gewonnen, und die dabei erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch. Der Aether siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, aber im Vacuum ganz ohne Zersetzung bei 127° unter 17 Mm. Druck (Oelbad 150°). Er ist unlöslich in concentrirter Natronlauge, und wird davon auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht zersetzt; ebenso wenig löst er sich in einer Lösung von Natriumcarbonat. Verdünnte Natronlauge löst ihn langsam in der Kälte auf, wobei der Körper in Aceton, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Bringt man den Aether mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zusammen, so findet eine tiefgreifende Zersetzung statt, wobei Kohlensäure gebildet wird, wie dies schon Conrad und Guthzeit gefunden haben. Man kann den Aether durch Einwirkung von trocknem Natriumäthylat, bei sorgfältiger Abkühlung, in Accetessigäther zurückführen; es entsteht aber bei dieser Zersetzung nicht zuerst ein Natriumderivat des Aethers, sondern er zersetzt sich sogleich unter Bildung von Kohlensäure.

[1]) Man erhält dieses Salz, sowie den Natriummalonsäureäther, am besten durch allmählichen Zusatz von trocknem Natriumäthylat zu gut abgekühltem Acetessig- oder Malonsäureäther. Es wird darauf das Gemisch gut zusammengerieben und im Vacuum getrocknet, eine Operation, welche nur kurze Zeit braucht.

Zur Darstellung des Acetylmalonsäureäthers wurde genau nach den Angaben von Lange verfahren, indem man Acetylchlorid zu einem Gemisch von Natriummalonsäureäther mit wasserfreiem Aether allmählich zufliessen liess. Ein Versuch, das Produkt, wie Lange angiebt, unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, zeigte aber, dass eine bedeutende Zersetzung dabei stattfand; daher wurde es im Vacuum fractionirt. Es gelingt leicht, aus dem Reactionsprodukt zwei verschiedene Verbindungen zu isoliren: ein unter 17 Mm. Druck bei 120° (Oelbad 150°) siedendes Oel, welches der Acetylmalonsäureäther ist, und den bei 156° (17 Mm. Druck, Oelbad 185°) unzersetzt siedenden Diacetylmalonsäureäther, welcher beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke sich völlig zersetzt und ein Alkalien gegenüber neutrales Oel ist, welches aber bei längerem Stehen allmählich unter Kohlensäurebildung in Lösung geht. Der Acetylmalonsäureäther ist nicht allein durch seinen niederen Siedepunkt von dem Carbäthoxylacetessigäther verschieden, sondern erweist sich auch durch sein Verhalten gegen Alkalien und Natriumäthylat als ein echtes Derivat des Acetessigäthers. Er löst sich sofort in verdünnten alkalischen Lösungen auf, unter Bildung des leicht löslichen Salzes, und wird unverändert aus solchen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt; ist aber die alkalische Lösung sehr concentrirt, so bildet sich auch hier das Metallderivat, welches aber in sehr concentrirter Lauge schwer löslich ist und deshalb erst beim Verdünnen mit Wasser in Lösung geht. Man gewinnt das Natriumderivat sehr leicht durch Zusatz des Aethers zu einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, wobei es in weissen, prismatischen Blättern von der Zusammensetzung $C_9H_{13}NaO_3$ herausfällt. Das Salz ist ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, und man erhält durch Säurezusatz zu der wässrigen Lösung desselben den unveränderten Aether. Die stark saure Natur des Acetmalonsäureäthers zeigt sich in seinem Verhalten gegen verdünnte Lösungen von kohlensauren Alkalien; er löst sich darin beim Schütteln allmählich und fällt durch Säurezusatz zu der Lösung unver-

ändert heraus. Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung wurde bewiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei im ersten Falle das halbflüssige Oxim, im letzteren das bei 119°—121° in weissen, prismatischen Blättern krystallisirende Azid von der Zusammensetzung $CH_3-CN_2HC_6H_5-CH(COOC_2H_5)_2$ gebildet wird.[1])

Da nach Conrad und Guthzeit der Methintricarbonäthyläther sich gegen Natrium und Natriumäthylat wie der Carbäthoxylacetessigäther verhält, so habe ich diesen Körper von Neuem untersucht, um sicher festzustellen, dass es ein leicht unter Kohlensäureabspaltung sich zersetzendes neutrales Oel ist. Es wurde zuerst der Aether durch Behandeln von Chlorkohlenäthyläther in der Kälte mit dem durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf mit fünffachem Volumen trocknen Aethers verdünnten Malonäthyläther dargestellten Natriummalonäther gewonnen. Das Produkt wurde durch mehrfaches Fractioniren im Vacuum gereinigt und als farbloses, bei 137°—138° und 17 Mm. Druck (Oelbad 160°) ohne Zersetzung siedendes Oel erhalten, welches bald erstarrte und dann erst bei 28°—29° schmolz. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Conrad-Guthzeit'schen Produktes überein, allein in seinen chemischen Eigenschaften verhält er sich gänzlich verschieden. Er löst sich sofort in verdünnten alkalischen Lösungen auf, unter Bildung des leicht löslichen Metallderivates, und wird durch Mineralsäuren unverändert aus solchen Lösungen gefällt; bei längerem Stehen der alkalischen Lösung findet aber allmählich eine Zersetzung des Aethers statt. Erhitzt man den Aether mit einem Ueberschuss von Kalilauge auf dem Wasserbad, so bilden sich Malonsäure, Alkohol und kohlensaures Kali. Mit concentrirter Natronlauge zusammengebracht, wird er in das Natriumsalz

[1]) Das Natriumderivat des Acetmalonäthers lässt sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren; erhitzt man es auf dem Wasserbade, so erleidet es eine Zersetzung, worüber später berichtet wird. Der Propionylmalonäther verhält sich gegen Alkalien und Natriumäthylat in ähnlicher Weise wie die Acetylverbindung.

übergeführt, welches man am besten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Natriumäthylat erhält, wobei das weisse, krystallinische Salz, $C_{10}H_{15}NaO_5$, nach kurzer Zeit herausfällt. Es löst sich in Wasser, und Zusatz von Mineralsäuren fällt den unveränderten Methintricarbonäther aus der Lösung. Wie der Acetmalonäther, so wird auch der Methintricarbonäther in verdünnten Lösungen von kohlensauren Alkalien gelöst, und daraus beim Ansäuern wieder unverändert gefällt.[1])

Um den Aethylmethintricarbonsäureäther zu erhalten, wurde das nach der Conrad-Limpach'schen Methode dargestellte Natriumsalz mit Jodäthyl behandelt, und, da nach längerem Stehen in der Kälte die Lösungen noch stark alkalisch reagirten, darauf einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die Lösung neutral wurde. Aus dem Produkte konnte nur der Aethylmalonäthyläther gewonnen werden. Ebenso wenig gelang es Held[2]), aus dem Natriumcyanacetessigäther Homologe darzustellen, und analog erhielt James[3]) durch Behandeln von Natriumdiacetessigäther mit Jodmethyl nur den Methylacetessigäther. Der Grund dieser Erscheinung liegt einerseits darin, dass das Natrium in dem Methinderivate fester gebunden ist, als in dem entsprechenden Methylenderivate, und deshalb die Reaction erst bei höherer Temperatur sich vollzieht; andererseits darin dass bei dieser Temperatur die Methinverbindung, wegen der Anhäufung von negativen Gruppen, schon eine Zersetzung mittelst Natriumäthylates unter Abspaltung von Kohlensäure

[1]) Der Cyanacetessig- und der Cyanmalonester lösen sich in Natriumcarbonatlösungen. Da nach meinen Versuchen die Diacetessig-, Benzoylacetessig-, Benzoylmalon-, Acetylmalon- und Methincarbonacetyläther auch von Natriumcarbonatlösungen gelöst werden, so stehe ich nicht an, den folgenden Satz aufzustellen: Ein Körper, welcher Methin mit drei Säureradicalen verbunden enthält, löst sich in Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonaten, im Gegensatz zu Körpern, die Methylen mit zwei Säureradicalen enthalten und von solchen Lösungen nicht aufgenommen werden. Ich habe in der Literatur keine Angabe auffinden können, welche diesem Satz widerspricht.

[2]) Bull. 41, 331.

[3]) Ann. Chem. 226, 217.

erleidet, während mit den Methylenderivaten die Reaction erst in der Hitze sich vollzieht, da sie viel beständiger gegen Natriumäthylat sind.

Die Abweichungen meiner Resultate von denen von Conrad und Guthzeit glaubte ich zuerst durch die verschiedene Bereitungsweise des Methintricarbonäthers erklären zu können, und ich habe deshalb den Aether durch Erwärmen von Chlorkohlensäureäther mit einem Gemisch von Benzol und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetem Natriummalonäther dargestellt. Es zeigte sich aber, dass auch der auf diese Weise erhaltene Methintricarbonäther chemisch genau wie die oben beschriebene Verbindung sich verhält, indem er sich in Alkalien und Natriumcarbonat auflöst und auch beim Zusammenbringen mit alkoholischem Natriumäthylat ein Natriumderivat bildet.[1])

---

[1]) Der einzige Unterschied zwischen diesem Versuche und dem von Conrad und Guthzeit besteht darin, dass diese Chemiker den Natriummalonäther durch Fällung mittelst Aethers aus einer alkoholischen Lösung desselben bereiteten, während ich das nach der Conrad-Limpach'schen Methode bereitete Gemisch im Vacuum verdunstete und trocknete. Nach meiner Erfahrung ist es nicht leicht, den Natriummalonäther mittelst Aethers aus der alkoholischen Lösung zu fällen. Setzt man trocknen Aether zu dem Gemisch, welches durch Zusatz von Malonäther zu dem in zehnfacher Menge Alkohol gelösten Natrium erhalten wird, so löst sich das ausgeschiedene Salz schon beim Zusatz von wenig Aether auf, und erst wenn man etwa die achtfache Menge Aether zusetzt, fängt das Natriumsalz an, sich wieder auszuscheiden; wendet man aber eine alkoholische Lösung des Natriumderivats an, so muss man den Aether in noch grösserem Verhältniss anwenden, um selbst wenig des Salzes herauszufällen. Presst man das nach der Conrad-Limpach'schen Methode erhaltene Salz zwischen Filtrirpapier, so erhält man ein an der Luft sehr zerfliessliches Produkt, welches in Aether löslich ist; trocknet man es im Vacuum, so geht es in ein nicht hygroskopisches Produkt über, welches in Aether fast unlöslich ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag ich jetzt nicht zu geben, vielleicht erhält man nach der Conrad-Limpach'schen Methode nicht das Natriumsalz, sondern eine Doppelverbindung derselben mit Alkohol (vergl. v. Baeyer, Ber. 1885, 3455), welcher im Vacuum abgeht. Uebrigens erleidet eine Lösung von Natriummalonäther, nach der Conrad-Limpach'schen Methode in der Kälte bereitet (etwa zwanzig Theile Alkohol auf ein Theil Natrium), eine

Die Frage nach der Constitution des Carbäthoxylacetessigäthers ist mit der nach der Constitution des Acetessigäthers und seines Natriumderivats so innig verbunden, dass ich auch diesen Gegenstand besprechen möchte. Gegen die Auffassung des Acetessigäthers als eines Ketonderivates existiren, meiner Meinung nach, nur zwei stichhaltige Gründe, und zwar dass der Benzalacetessigäther, wie Claisen[1]) vor Kurzem hervorgehoben hat, sich nicht wie ein Keton verhält, und dass mehrere dem Acetessigäther ähnliche Ketonsäureäther echte Acetylderivate zu liefern im Stande sind. In Betreff der Bildung des Benzalacetessigäthers aus Benzaldehyd und Acetessigäther scheint es mir, dass die neue von Claisen vorgeschlagene Constitution dieses Körpers im vollen Einklang mit der Ketonconstitution des Acetessigäthers steht. Es wird wohl jetzt allgemein angenommen, dass bei der Synthese mittelst Wasserentziehung zuerst eine Aldolpolymerisation und dann erst Wasserabspaltung aus dem entstandenen Körper statt findet. Wendet man diese Vorstellung zur Erklärung der Bildung des Benzalacetessigäthers an, so kann man die dabei statt findenden Reactionen durch folgende Gleichungen darstellen:

---

bemerkenswerthe Veränderung, indem es beim kurzen Schütteln durch die Ausscheidung von einem gelatinösen Niederschlag dickflüssig wird; beim Stehen wird die Lösung ohne merkliche Temperaturveränderung wiederum klar. Auch der Natriumacetessigäther scheint im zweifachen Zustand zu existiren, indem er nach der Darstellungsweise von Elion (Rec. chim. 3, 240) gewonnen, in Aether leicht löslich sein soll, während er, mittelst Natriums durch Einwirkung auf Acetessigäther in ätherischer Lösung oder mittelst trocknen Natriumäthylats dargestellt und im Vacuum getrocknet, ziemlich unlöslich ist. Ich komme im Folgenden wieder auf diese Erscheinung zurück und möchte mir die weitere experimentelle Bearbeitung derselben vorbehalten.

In einer vorläufigen Mittheilung (Am. Chem. J. 10, 58) glaubte ich mich berechtigt, den Conrad-Guthzeit'schen Methintricarbonäther als isomer mit meinem Aether anzusprechen. Ich muss aber gestehen, dass mir dies aus theoretischen Gründen nicht wahrscheinlich ist; worin aber der totale Unterschied in dem chemischen Verhalten der beiden Körper liegt, werde ich durch weitere Untersuchung aufzuklären suchen.

[1]) Ber. 1887, 651.

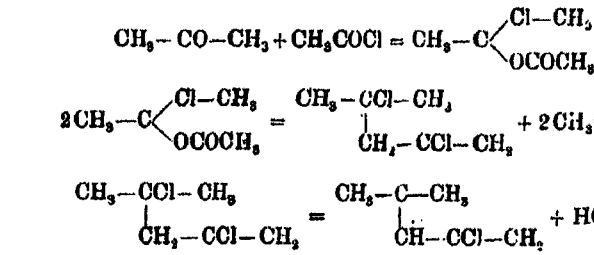
$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5+C_6H_5CHO=CH_3-CO-\underset{\displaystyle HOCH-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$$

$$CH_3CO-\underset{\displaystyle H\ OCH-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5 = CH_3-\underset{\displaystyle O-CH-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle |}{C}-COOC_2H_5 + H_2O$$

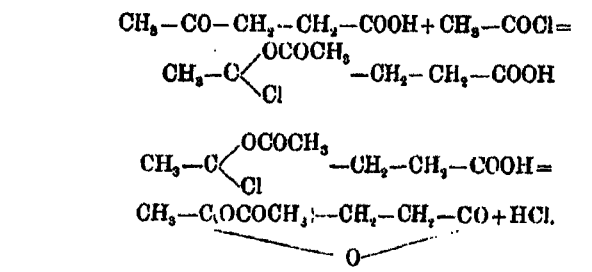
Auch der zweite Grund gegen die Ketonconstitution lässt sich mit Leichtigkeit jener Auffassung anpassen. Man hat allerdings die Bildung eines Acetylderivats bei dem Acetessigäther nicht beobachten können, ein solches Produkt entsteht aber bei dem ähnlichen Succinylobernsteinäther[1]), sowie bei den Lävulin-[2]) und Acetophenoncarbonsäuren.[3]) Diese Verbindungen sind aber gewiss Ketonsäuren, da sie alle Reactionen des Carboxyls geben. Die scheinbar unregelmässige Bildung eines Acetylderivats aus einer Ketonsäure wird aber verständlich, wenn man das Verhalten von den Aldehyden der Fettreihe gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid berücksichtigt. Bekanntlich entstehen bei diesen Reactionen die Alkylidenchloracetate und Alkylidendiacetate durch Addition. Dass die Ketone der Fettreihe sich ähnlich verhalten sollten, wird wohl Niemand bezweifeln, der die vollkommene Analogie berücksichtigt, die sich zeigt zwischen dem Verhalten des in Aldehyden und in Ketonen enthaltenen Carbonyls gegen Reagentien, und wenn solche Körper nicht bekannt sind, so liegt es wohl darin, dass der Gegenstand kaum untersucht worden ist, und dass die Ketone leicht durch obige Reagentien unter Wasserabspaltung sich verändern. Allein Oppenheim[4]) hat eine derartige Verbindung in dem Acetoldibenzoat dargestellt, und wahrscheinlich ist die von Beilstein und Weigand[5]) beobachtete Bildung des Mesitylchlorids auf die vorangehende Bildung eines Additionsprodukts zurückzuführen:

---

[1]) Wedel, Ann. Chem. **219**, 85.
[2]) Bredt, das. **236**, 225.
[3]) Gabriel, Ber. 1881, S. 919.
[4]) Ann. Chem. Suppl. **6**, 361.
[5]) Ber. 1882, S. 358.

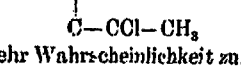


Macht man nun die berechtigte Annahme, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lävulinsäure zuerst eine Addition statt findet, so erhält man einen Körper, worin das Chlor, und zwar in sehr reactionsfähigem Zustand, in der γ-Stellung gegen Carboxyl steht; nach den Versuchen von Fittig zerfallen solche Körper leicht in Salzsäure und Lactone. Die Bildung des Acetylderivats ist demnach durch folgende Gleichungen zu repräsentiren:



Nach dieser Auffassung ist die Bildung von echten Acetylderivaten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Ketonsäuren eine Folge der Stellung des Carbonyls gegen Carboxyl, und man ist wohl berechtigt, den folgenden Satz aufzustellen: Keton- oder Aldehydsäuren der Fettreihe, welche das Carbonyl in der β- und wahrscheinlich auch in der

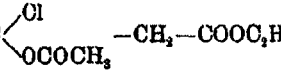
[1]) Die Constitution des Mesitylchlorids kann auch folgende:

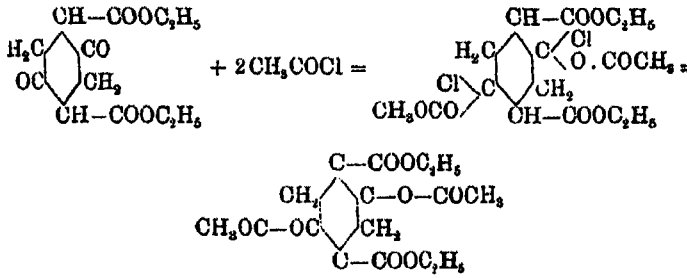


sein, eine Ansicht, der mehr Wahrscheinlichkeit zukommt, als der obigen, da wohl der Wasserstoff des Methylens reactionsfähiger ist als der des Methyls.

γ-Stellung gegen Carboxyl enthalten, lassen sich durch Acetylchlorid in Acetylderivate von Oxylactonen überführen. Wahrscheinlich ist es gerade die Beständigkeit dieser Acetylderivate, welche dem Carbonyl solcher Ketonsäuren eine besondere Additionsfähigkeit für Acetylchlorid verleiht.[1])

---

[1]) Auf ähnliche Weise erklärt sich das Verhalten von Orthoacetophenoncarbonsäure gegen Acetylchlorid. Nach Wedel (Ann. Chem. 219, 116) entsteht der Carbacetessigäther beim Erhitzen von Acetylchlorid mit Acetessigäther. In diesem Fall ist es allerdings möglich, dass das Acetylchlorid geradezu wasserentziehend wirkt, man kann aber auch annehmen, dass eine Addition statt findet, und der Körper  entsteht, welcher unter Abspaltung von Salzsäure und Essigsäure den Carbacetessigäther bildet. Die Thatsache, dass Acetylchlorid erst bei 120° auf Acetessigäther einwirkt, ist wohl eine der schwerwiegendsten Gründe gegen die Existenz von Hydroxyl im Acetessigäther. Es wird dies nur deshalb erwähnt, da Wedel die Bildung von Salzsäure beim Erhitzen einer stark wasserentziehenden Substanz, wie Acetylchlorid, mit einem Körper, der leicht Wasser abgiebt, wie der Acetessigäther, für einen Beweis angiebt, dass ein Hydroxyl im Acetessigäther existire. Mit dem Succinylbernsteinäther gestaltet sich der Vorgang etwas verschieden. Auch hier findet die Addition statt, es wird aber nur Salzsäure abgespalten, da der neue Körper der für die reducirten Benzolderivate charakteristischen Neigung folgt, in Benzolderivate oder minder reducirte Benzolderivate überzugehen. Dabei wird der Wasserstoff des Methins abgespalten, da er reactionsfähiger ist, als der des Methylens:



Die interessanten Arbeiten von H. B. Hill haben gezeigt, dass die Mucobromsäure das Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure ist, und dem entsprechend entsteht eine wahre Acetylverbindung beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid:

Ehe die Constitution des Natriumacetessigäthers besprochen wird, möchte ich auf eine neue Auffassung der Bildung dieses Körpers aufmerksam machen. Bekanntlich zeigt der Carbonylsauerstoff des Carboxyls eine bedeutende Reactionsfähigkeit, und man darf wohl annehmen, dass manchen Synthesen eine aldolähnliche Polymerisation vorangegangen ist. Eine solche Polymerisation bewirkt nun das Natrium mit 2 Mol. Essigäther, um dann auf das entstehende Zwischenprodukt einzuwirken:[1])

$$2\,CH_3-COOC_2H_5 = CH_3-C\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}-CH_2-COOC_2H$$

$$CH_3-C\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5+Na =$$

$$CH_3-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5+H.$$

Auf dieses Derivat der β-Dihydroxybuttersäure wirkt das Natrium alkoholentziehend ein:

$$CH_3-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5+Na =$$

$$CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5+C_2H_5ONa+H.$$

Das Natrium würde allerdings das Zersetzen des Natriumäthyldioxybutteräthers beschleunigen, ein solcher Körper

---

$$\begin{matrix}CBr-CHO\\|\\CBr-COOH\end{matrix} + CH_3COCl = \begin{matrix}CBr-CH\begin{matrix}OCOCH_3\\Cl\end{matrix}\\|\\CBr-COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CBr-CH-OCOCH_3\\|\quad\quad>O\\CBr-CO\end{matrix} + HCl.$$

Es ist ersichtlich, dass diese Erklärung den von Anschütz (Ann. Chem. 239, 161) gemachten Versuchen, die Bredt'schen Constitutionen gewisser Ketonsäuren und die Roser'sche Constitution der Maleïnsäure aufrecht zu erhalten, ihre Hauptstütze wegnimmt. Ich habe in einer Besprechung der Anschütz'schen Abhandlung (Am. Chem. J. 9, 364) zu beweisen gesucht, dass auch die andern von Anschütz vorgebrachten Beweise eher gegen als für die Roser'sche Maleïnsäureconstitution sprechen.

[1]) Nach Ribau (Bull. 18, 63) wirkt Natrium auf eine abgekühlte ätherische Lösung von Acetaldehyd ein unter Bildung von Aldol.

dürfte aber wohl schon beim Erwärmen in Natriumacetessigäther und Alkohol zerfallen. Wahrscheinlich liegt der Grund der leichteren Bildung des Natriumacetessigäthers durch trocknes Natriumäthylat darin, dass in diesem Fall nur ein einfacher Austausch zwischen Wasserstoff und Natrium statt finden muss, während dem Aethylat auch eine bedeutende Verwandtschaft für Alkohol zukommt.

Es wurde bei dieser Auffassung der Natriumacetessigäther als ein Derivat des β-Hydroxycrotonäthers angenommen, eine Ansicht, welche bekanntlich zuerst von Geuther ausgesprochen wurde und eine directe Folge der Geuther'schen Annahme ist, dass der Acetessigäther β-Hydroxycrotonäther sei. Vor Kurzem hat v. Baeyer[1]) die Constitution des Natriumacetessigäthers und ähnlicher Natriumderivate eingehend erörtert; und, während er zu dem Schlusse kommt, dass Natrium im Natriumacetessigäther, sowie im Natriummalonäther an Kohlenstoff gebunden ist, sogar die Existenz von Natriumessigäther für möglich hält, wird bei ähnlichen Verbindungen, wie z. B. in dem Natriumsuccinylbernsteinäther oder in dem Natriumphloroglucin die Existenz des Natroxyls (ONa) angenommen. In diesen Betrachtungen hat v. Baeyer das Verhalten von solchen Natriumverbindungen gegen Acetylchlorid und Alkylhalogene für einen die Constitution des betreffenden Körpers entscheidenden Beweis gehalten. Da nun Natriumsuccinylbernsteinäther mit Acetylchlorid ein Acetoxylprodukt liefert, so ist nach v. Baeyer[2]) das Natriumsalz wahrscheinlich ein Derivat des Dihydroxydihydroterephtaläthers; da das Natriumphloroglucin mit Jodäthyl in Alkali unlösliches Aethylderivat giebt, so enthält die erste Verbindung Natroxyl. Nach Wedel[3]) löst sich der Aethylacetessigäther nur unter Zersetzung in Barytwasser, er ist nach Geuther[4]) sogar in verdünnten Alkalien unlöslich. Gemäss diesem Verhalten muss man nach v. Baeyer annehmen, dass dem Aethylacetessigäther die Constitution

[1]) Ber. 1885, S. 3454.
[2]) Das. 1886, S. 423.
[3]) Ann. Chem. 219, 101.
[4]) Das. 244, 190.

$CH_3—COC_2H_5—CH—COOC_2H_5$ zukommt, und in der That benutzt Geuther gerade diese Thatsachen, sowie das Verhalten von Acetessig- und Aethylacetessigäther als Beweise für eine solche Constitution. Diese scheinbaren Anomalien finden aber in dem gegenseitigen Einfluss der Atome des Aethylacetessigäthers eine Erklärung, und der Gegenstand wird deshalb eingehend erörtert.

Ersetzt man einen Wasserstoff des Methans durch das negative Acetyl, so wird nicht allein der Kohlenstoff des Methyls negativer, sondern dieser Einfluss erstreckt sich auf die übrigbleibenden Wasserstoffe, die dadurch im Vergleich zu denen des Methans negativer werden. Hierdurch wird der Gegensatz zwischen dem negativen Kohlenstoff und positiven Wasserstoff des Methyls, im Vergleich zu denselben Elementen in Methan, vermindert, oder, mit anderen Worten: durch Einführen des negativen Acetyls in das Methan wird die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff abgeschwächt. Wird im Aceton ein Wasserstoff durch das negative Carbäthoxyl ersetzt, so findet wieder eine Abschwächung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff statt; dieser Einfluss zeigt sich am stärksten in dem Kohlenstoff und den Wasserstoffen des Methylens, und diese Wasserstoffatome werden genügend negativ, so dass einer davon sich durch ein Alkalimetall ersetzen lässt. Sobald man aber den Wasserstoff durch ein starkpositives Metallatom ersetzt hat, so neutralisirt dieses den Einfluss des negativen Acetyls und Carbäthoxyls, daher wird der übrigbleibende Methylenwasserstoff positiv, er wird sich nicht gegen Metalle austauschen lassen. Es findet ganz dieselbe Erscheinung statt, wenn man anstatt des positiven Natriums das minder positive Aethyl in den Acetessigäther einführt. Allerdings kann man noch den Methinwasserstoff im

$$CH_3—CO—CHC_2H_5—COOCH_5$$

durch Metall ersetzen, es ist aber dieses Derivat so unbeständig, dass es schon durch Wasser zersetzt wird, daher kann der ursprüngliche Aether nicht in verdünntem Alkali löslich sein, und noch weniger kann er sich des Kaliums im Cyankalium bemächtigen.

Bei dieser Betrachtung ist nur eine Möglichkeit der Salzbildung ins Auge gefasst, und zum Verständniss der zweiten Ansicht muss der gegenseitige Einfluss der Sauerstoffe des Acetyls und des Carbäthoxyls näher erörtert werden. Vergleicht man den Acetessigäther mit Aceton, so ist ersichtlich, dass der Ketonsauerstoff des Acetessigäthers negativer sein muss, als der Ketonsauerstoff des Acetons, da die erste Verbindung durch Ersetzen eines positiven Wasserstoffs durch das negative, Carbäthoxyl erhalten wird. Der Einfluss der Sauerstoffe des Acetessigäthers ist aber ein gegenseitiger, daher wird der Carbonylsauerstoff des Carbäthoxyls von dem Sauerstoff des Acetyls beeinflusst, und deshalb ist er negativer, als der entsprechende Sauerstoff des Essigäthers. Während der Carbonylsauerstoff des Acetons oder Essigäthers nicht genügend negativ ist, um Alkalien zu zerlegen, vermag dies einer der viel negativeren Sauerstoffe des Acetessigäthers, wobei eine Addition und nachherige Abspaltung von Wasser aus dem entstandenen Produkte statt finden kann. Ob nun bei der Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat auf Acetessigäther zuerst eine Addition oder sogleich die Ersetzung von einem Methylenwasserstoff vor sich geht, lässt sich bei unseren jetzigen Kenntnissen dieser Vorgänge nicht entscheiden, und in Betreff des Endresultates ist es überhaupt gleichgültig. Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigäther kann nur der Körper $CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5$ entstehen, welcher aber wegen der Verwandtschaft von dem stark negativen Carbonylsauerstoff eine Wanderung des Natriums an Sauerstoff veranlasst. Behandelt man den ungesättigten Natriumacetessigäther mit Alkyljodiden, so findet zuerst eine Addition von Jod und Aethyl statt, und gleich darauf eine Abspaltung von Natriumjodid. Um diese Reaction besser zu verstehen, muss man die Natur derjenigen Kohlenstoffatome des Natriumacetessigäthers, welche an der Addition theilnehmen, genauer betrachten. In der Verbindung $CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5$ ist offenbar der α-Kohlenstoff negativ im Vergleich zu dem β-Kohlenstoff, da dieser in Verbindung mit dem relativ positiven Methyl und Natroxyl

steht, während jener zunächst durch das negative Carbäthoxyl beeinflusst wird. Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigäther sich vollziehen, lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:[1])

$$CH_3-\overset{+}{C}ONa-\overset{-}{C}H-COOC_2H_5+\overset{+}{C}_2H_5\overset{-}{J}=$$

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup J\\ \diagdown ONa\end{matrix}-\underset{C_2H_5}{CH}-COOC_2H_5=CH_3-CO-CHC_2H_5-COOC_2H_5+NaJ.$$

Dass die Alkyljodide auch zu andern ungesättigten organischen Verbindungen auf ähnliche Weise sich addiren können, beweisen die Versuche von Eltekow[2]) und Lermontoff[3]) über die Einführung von Alkyl in Alkylene durch Erhitzen derselben mit Alkyljodiden und Metalloxyden, wie folgende Beispiele der bei diesen Reactionen stattfindenden Vorgänge klar machen:

$$(CH_3)_2=C-CH-CH_3+CH_3J=(CH_3)_2=\underset{(CH_3)_2-C-C=(CH_3)_2+HJ}{\overset{J\quad CH_3}{\overset{|\quad|}{C-CH-CH_3}}}=$$

$$(CH_3)_2=C-C=(CH_3)_2+CH_3J=(CH_3)_2-\overset{CH_3\quad J}{\overset{|\quad\vdots}{C-C}}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}=$$

$$(CH_3)_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-C\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix}+HJ.$$

$$(CH_3)_2=C-CH_2+(CH_3)_2=C-J=(CH_3)_2=CJ-CH_2-C(CH_3)_3=$$
$$(CH_3)_2=C-CH-C(CH_3)_3+HJ.$$

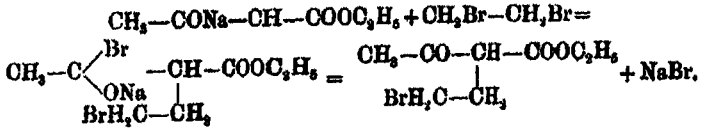
[1]) Geuther hat bei seiner Annahme der Constitution des Aethylacetessigäthers als $CH_3-COC_2H_5-CH-COOC_2H_5$, wie es scheint, die Untersuchung von Friedrich (Ann. Chem. 219, 322) übersehen. Dieser Chemiker hat die β-Methoxyl-, sowie Aethoxylcrotonsäuren dargestellt und fand, dass sie in der Hitze stabile Verbindungen sind, die, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, neben dem Alkohol Aceton und Kohlensäure lieferten. Da die von Ceresole (Ber. 1882, S. 1874) dargestellten Alkylacetessigsäuren grundverschiedene Eigenschaften zeigen, so wird Geuther, ohne Umlagerungen bei der Verseifung von Verbindungen von der Constitution der β-Alkyloxycrotonäther, sowie bei ihrer Zersetzung mittelst Schwefelsäure anzunehmen, die ganz ohne Beispiel in der organischen Chemie sind, seine Constitutionsformeln nicht aufrecht erhalten können.

[2]) Ber. 1878, S. 414, 919.

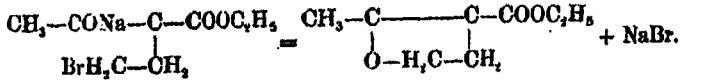
[3]) Ann. Chem. 196, 118.

Es ist die Bildung des Methylpseudobutyläthylens, worauf besonders aufmerksam gemacht wird, da die Entstehung eines Körpers von dieser Constitution nur unter Annahme einer vorangehenden Addition verständlich ist. Bei diesen Reactionen sind offenbar die Verhältnisse für eine Addition bei weitem minder günstig, als bei dem Natriumacetessigäther, da einerseits die beiden an der Addition theilnehmenden Kohlenstoffe negativ sind, und anderseits das Metall nicht in der Verbindung ist.

Bei der Einwirkung von Alkylenhaloiden auf Natriumacetessigäther findet eine ähnliche Addition statt:

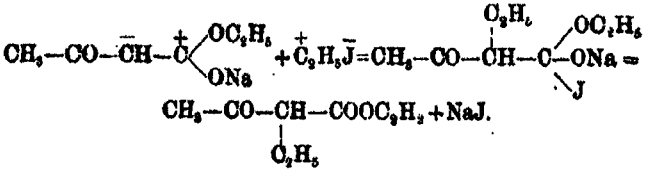


Behandelt man dieses Produkt mit Natriumäthylat, so entsteht das stabile Natriumderivat, welches sich in ein Dihydrofurfuranderivat und Natriumbromid spaltet, da nach den Untersuchungen von Fittig Natroxyl und Br in der γ-Stellung nicht bestehen können:[1])

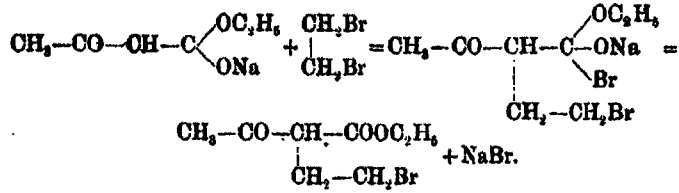


Es lässt sich aber nicht verkennen, dass eigentlich zwei isomere stabile Natriumacetessigäther aus der unbeständigen Verbindung entstehen sollten, da der stark negative Carbonylsauerstoff des Carbäthoxyls gewiss eine bedeutende Verwandtschaft auf das Natrium ausübt. Demnach sollte neben der Verbindung $CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5$ auch eine gewisse Menge von $CH_3—CO—CH—C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}$ entstehen. Durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf eine solche Verbindung müsste derselbe Alkylacetessigäther entstehen, wie aus der zuerst betrachteten Natriumverbindung:

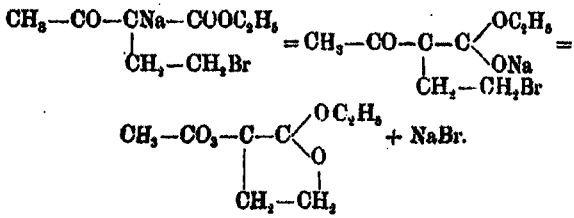
[1]) Freer u. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1887, S. 820.



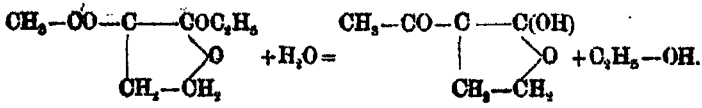
Anders gestaltet sich das Verhältniss, wenn Alkylenhaloide auf den Natriumacetessigäther einwirken. In der ersten Phase der Reaction entsteht das nämliche Produkt aus den beiden Natriumderivaten:



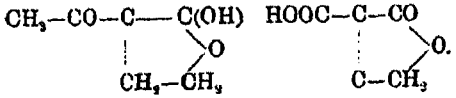
Behandelt man nun γ-Bromäthylacetessigäther mit Natriumäthylat, so entstehen zwei Natriumderivate, und von einem derselben ist die weitere Zersetzung schon oben durch Gleichungen ausgedrückt worden, während die bei dem zweiten Natriumderivat stattfindenden Reactionen sich durch folgende Gleichungen darstellen lassen:



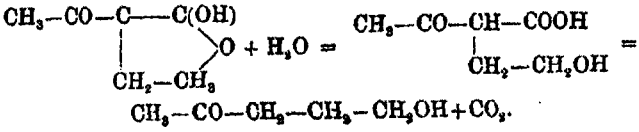
Nach dieser Auffassung ist der sogenannte Acetyltrimethylendicarbonäther das Acetyläthoxyldihydrofurfuran, und der Körper zeigt in der That die einer solchen Constitution entsprechenden Eigenschaften. Bei der Verseifung und Ansäuern sollte das Acetylhydrodihydrofurfuran entstehen:



Man konnte wohl von diesem Körper erwarten, dass er freiwillig sich in ein Lacton verwandeln würde, indessen sollte in Betracht gezogen werden, dass man es hier mit einem Furfuranderivat zu thun hat, und, da der Furfuranring mit dem Benzolring in vieler Hinsicht Aehnlichkeit zeigt, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass auch hier dem ungesättigten Carbinol eine gewisse Stabilität zukommt. Leider ist ein vollkommen analoges Produkt nicht bekannt, aber am besten vergleicht man es mit der Akonsäure:[1])



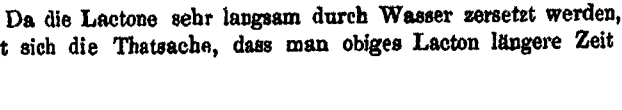
Die beiden Körper vereinigen sich leicht mit Bromwasserstoff, um ähnliche gebromte Säuren zu bilden, und werden durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Hydroxysäuren zersetzt, nur ist bei dem Furfuranderivat der entstehende γ-Hydroxyacetessigäther, analog dem Acetessigäther unter ähnlichen Bedingungen, unbeständig und wird unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.[2])



$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2OH + CO_2.$$

[1]) Nach den Versuchen von **Markwald** (Ber. 1887, 2811) wird der Furfuranring bei der Behandlung derselben mit Salzsäure in Furfurakrylsäure unter Wasseraufnahme gesprengt.

[2]) Wahrscheinlich findet schon bei 100° eine Umlagerung in das isomere Lactonderivat statt, ein Vorgang, welcher nach **Hantzsch** (Ann. Chem. 222, 44) durch Addition und Abspaltung von Wasser erfolgt:



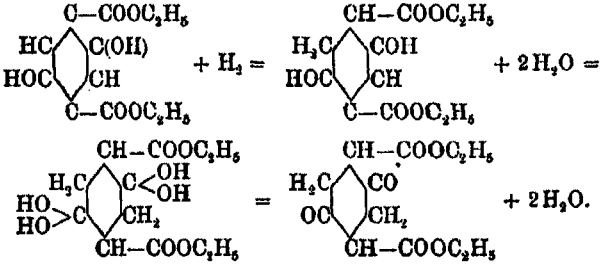
$$+ H_2O.$$

Da die Lactone sehr langsam durch Wasser zersetzt werden, erklärt sich die Thatsache, dass man obiges Lacton längere Zeit mit

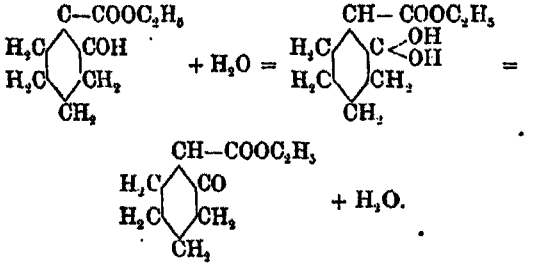
Es werden hier die anderen von Perkin angegebenen Eigenschaften der sogenannten Acetyltrimethylencarbonsäure

---

Wasser erhitzen muss, um es in Acetylpropylalkohol überzuführen. Ueberhaupt scheint mir dass durch die Laubenheimer'sche Hypothese (s. Grundzüge d. organ. Chemie von Laubenheimer S. 99) die Umlagerung von ungesättigten Carbinolen in Aldehyde und Ketone weit besser erklärt wird als durch eine freiwillige Umlagerung, und gerade bei den reducirten Benzolverbindungen anzuwenden ist. Nach v. Baeyer zeigen theilweise reducirte Benzolderivate eine bedeutende Additionsfähigkeit, demnach kann man erwarten, dass die Gruppe COH—CH, wo sie in einer solchen Verbindung existirt, Wasser aufzunehmen im Stande ist. v. Baeyer behandelt den Orthodihydroxyterephtaläther mit Zink und Salzsäure, wodurch zuerst ein reducirtes Produkt entsteht, welches nun Wasser aufnimmt:



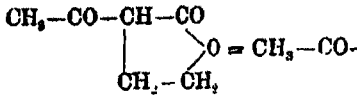
Die Verhältnisse sind besonders für eine Addition von Wasser günstig, da die Operation mit starker Salzsäure ausgeführt wurde. Hierdurch findet die von Ladenburg (Ber. 1887, S. 64) gemachte Einwendung, dass bei der Reduction eine Oxydation stattfindet, eine Erledigung. Es ist kaum zu bezweifeln, dass, wenn es gelingt, eine Orthohydroxycarbonsäure zu reduciren, mit der reducirten Säure eine ähnliche Wasseraddition bei Gegenwart von Salzsäure stattfinden würde; z. B. sollte der Tetrahydrosalicyläther in einen Ketonsäureäther übergehen:



Die Bedingungen zu der Ueberführung eines Hydroxycarbonäthers

nicht betrachtet; sie scheinen mir besser mit der Furfuranconstitution übereinzustimmen, als mit der Annahme eines Trimethylenrings.[1]) Namentlich ist das Verhalten dieser Verbindung gegen Wasser, wie Fittig[2]) schon hervorgehoben hat, kaum verständlich, wenn man nicht entgegengesetzt der ganzen Erfahrung mit anderen chemischen Verbindungen annehmen will, dass eine Reihe von Kohlenwasserstoffderivaten existire, in denen zwei durch einfache Bindungen verknüpfte Kohlenstoffe schon durch kochendes Wasser gesprengt werden.

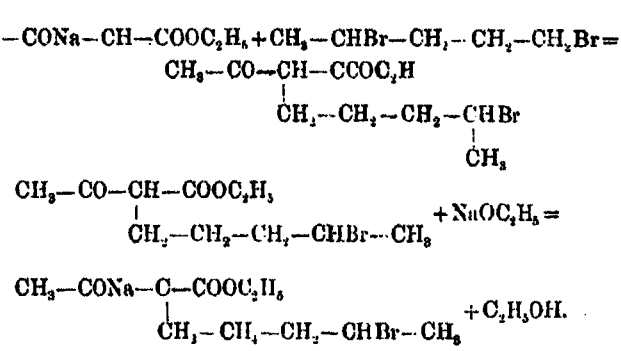
Die Frage nach der Constitution des Acetyltrimethylens ist so innig mit der noch offenen Frage nach der Constitution des Trimethylens verbunden, dass man darüber nur Vermuthungen aussprechen kann. Beim Erhitzen des Acetylhydroxydihydrofurfurans entsteht zuerst das isomere Lacton, welches dann in Kohlensäure und ein Keton zerfällt:



$$CH_3-CO-CH-CO \quad \Big\rangle O = CH_3-CO-CH-CH_2-CH_2 + CO_2.$$
$$\quad\quad\quad

Diese Zersetzbarkeit ist offenbar durch die Anhäufung von negativen Gruppen an den Methinkohlenstoff bedingt und erinnert an die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch das Erhitzen von Phenyläthern gewisser organischer Säuren. Während nur ein kleiner Theil des Natriumacetessigäthers bei der Einwirkung von Aethylenbromid zu einem Methyldihydrofurfuranderivat sich umsetzt, bildet sich merkwürdigerweise allein ein Homologes dieses Produktes bei der Einwirkung von Trimethylenbromid.[1])

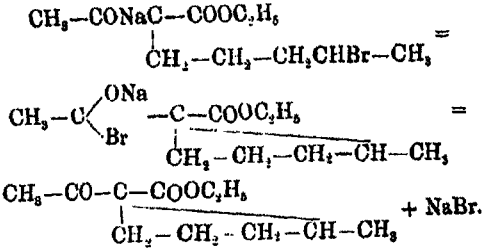
Durch Behandlung von Methyltetramethylenbromid mit Natriumacetessigäther und darauf mit Natriumäthylat gehen folgende Umsetzungen vor sich:



Aus dieser Natriumverbindung kann Natrium sich mit Brom nicht direct vereinigen, da hierdurch ein siebengliedriger Ring entstehen würde, welcher bekanntlich nicht existenzfähig ist. Dagegen kann hier eine innere Addition stattfinden, weil im Gegensatz zu Tri- und Tetramethylenringen der Pentamethylenring existiren kann; demnach findet folgende Umsetzung statt:

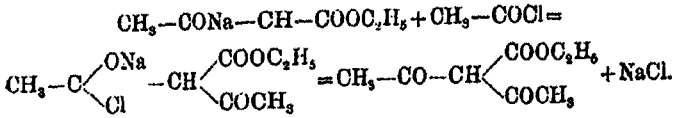
---

[1]) Es wird hier angenommen, dass das Trimethylen von Freund die Constitution $CH_2-CH_2-CH_2$ hat. Die offene, ungesättigte Kette scheint mir viel besser mit den Eigenschaften des Körpers zu stimmen, namentlich da Gustavson die bedeutende Additionsfähigkeit desselben bewiesen hat (dies. Journ. [2] 36, 300).



Der Pentamethylenring in dieser Verbindung sollte sich als sehr beständig gegen Reagentien und die einem Kohlenstoffring entsprechende Stabilität zeigen.[1]) Auf ganz ähnliche Weise wird die Bildung eines Hexahydrobenzolderivats durch Einwirkung von Methylpentamethylenbromid auf Natriumacetessigäther erklärt.[2])

Wie mit den Alkylhaloiden, so entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigäther wahre Kohlenstoffhomologe. Hier addirt sich allerdings das negative Acetyl an den negativen Kohlenstoff, aber zur Zerlegung des Acetylchlorids in Acetyl und Chlor bedarf es einer weit geringeren chemischen Kraft, als zur Trennung des Alkyls vom Halogen, und die Addition wird wohl durch die Verwandtschaft von Natrium zu Chlor bewirkt:



Wie kommt es nun, dass Chlorkohlensäureäther sich mit Natriumacetessigäther umsetzt, um nicht ein Kohlenstoffhomologes zu bilden, sondern eine Verbindung, die nach allen ihren Eigenschaften ein gemischter Kohlensäureäther ist? Auch diese zuerst befremdliche Thatsache wird

---

[1]) Perkin u. Colmann, Ber. 1888, 742. Die Existenzfähigkeit eines Pentamethylenringes, im Gegensatz zu der Nichtexistenz von einem Tetramethylenring, habe ich (Ber. 1881, 2109) schon vor mehreren Jahren vorhergesagt, sowie auch den von Mason bewiesenen Zusammenhang von Aethylendiamin und Orthodiaminen, und die von Tafel nachgewiesene Lactonbildung bei Amidosäuren.

[2]) Freer u. Perkin, Chem. Soc. 1888, 201.

bei der genaueren Betrachtung derselben von dem electrochemischen Standpunkte aus sich erklären lassen. Bekanntlich ist das Halogen des Chlorkohlensäureäthers nicht so reactionsfähig, als das Chlor des Acetylchlorids; mit anderen Worten, wie aus den verschiedensten Reactionen hervorgeht, ist das Carbäthoxyl weniger negativ als das Acetyl; um Chlor von Carbäthoxyl zu trennen, ist daher eine stärkere chemische Kraft nothwendig, als zur Trennung des Chlors vom Acetyl. Es scheint nun, dass die Anziehung des positiven Kohlenstoffs der C—ONa-Gruppe zu Chlor diese Lostrennung von Chlor und Carbäthoxyl nicht vermag, und deshalb wirkt der Chlorkohlenäther substituirend ein, wobei zwei Körper entstehen können:

$$CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 =$$
$$CH_3—COCOOC_2H_5 - CH—COOC_2H_5 + NaCl$$

$$CH_3—CO-CH—C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + Cl—COOC_2H_5 =$$

$$CH_3—CO—CH—C\begin{matrix}OC_2H_5\\O—COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Da es sich nicht entscheiden lässt, welche von diesen Constitutionsformeln dem Carbäthoxylacetessigäther zukommt, so mag man diesen, streng genommen nicht richtigen Namen für den Körper beibehalten; die Wichtigkeit der Reaction bleibt immer, dass man die Bildung eines wahren gemischten Kohlensäureäthers aus Natriumacetessigäther nur durch die Annahme erklären kann, dass Natrium in dieser Verbindung mit Sauerstoff gebunden ist.[1])

[1]) Man kann allerdings die Annahme machen, dass der Chlorkohlenäther sich zuerst zu $CH_3—CO—CHNa—COOCH_3$ addirt, und darauf eine Abspaltung von Natriumchlorid stattfindet:

$$CH_3CO—CHNa—COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 =$$

$$CH_3—C\begin{matrix}OCOOC_2H_5\\Cl\end{matrix}—CHNa—COOC_2H_5 =$$

$$CH_3COCOOC_2H_5—CH—COOC_2H_5 + NaCl.$$

Angesichts der Bildung des Körper schon bei 0°, und des Umstandes, dass Acetylchlorid den Diacetessigäther liefert, ist diese Annahme höchst unwahrscheinlich, trotzdem habe ich einige Versuche angestellt,

Die chemischen Verhältnisse bei dem Natriummalonäther sind wahrscheinlich analog denen des Natriumacetessigäthers. Man kann auch hier die vorangehende Bildung von $CHNa{=}(COOC_2H_5)_2$ annehmen, welcher, wegen der der starken Verwandtschaft des sehr negativen Sauerstoffs, in die stabile Form $CH\begin{cases}C\begin{cases}OC_2H_5\\ONa\end{cases}\\COOC_2H_5\end{cases}$ übergeht oder, wie v. Baeyer[1]) schon hervorgehoben hat, zuerst eine Addition von Natriumäthylat an Carbonyl und darauf Abspaltung von Alkohol bewirkt, wobei das nämliche ungesättigte Natriumderivat entstehen würde. Die Einwirkung von Alkylhaloiden

---

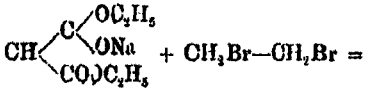
um zu ermitteln, ob Chlorkohlenäther zu Aldehyden oder Ketonen sich addiren könne. Es wurde der Aether mit Acetaldehyd, Aceton und mit Acetessigäther erhitzt, aber in keinem Fall bildete sich ein Additionsprodukt. Ich möchte aber erwähnen, dass der Carbäthoxylacetessigäther sehr leicht auf Phenylhydrazinacetat und Hydroxylamin einwirkt. Lässt man die sehr verdünnte wässrige Lösung des Aethers und Phenylhydrazinacetats längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich ein festes Produkt aus der Lösung ab. Die Untersuchung dieses Körpers wird den Beweis liefern, ob der Aether ein Carbonyl enthalte, da man sich bei der leichten Zersetzbarkeit des Aethers wohl vorstellen kann, dass die obigen Reagentien sich wie schwache Basen verhalten.

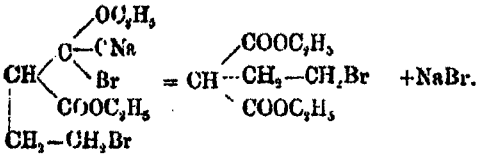
[1]) Ber. 1886 S. 3455. v. Baeyer legte einen sehr grossen Werth auf die Bildung von Aethoxylbernsteinsäure durch Addition von Natriumäthylat zu Fumaräther (Purdie, Chem. Soc. 1881, 344) als Beweis dafür, dass Natrium an dem Kohlenstoff eines sauerstoffhaltigen Körpers gebunden sein kann; es scheint mir aber, dass die Beobachtungen von v. Baeyer und Purdie keinen Beweis dafür liefern. Allerdings kann man sich vorstellen, dass zuerst eine solche Verbindung entsteht, aber das Metall in einer derartigen Verbindung konnte nur eine sehr schwache Verwandtschaft zu Kohlenstoff haben, und dürfte sich sogleich umsetzen:

$$\begin{matrix}CHNa{-}COOC_2H_5\\ |\\ CHOC_2H_5{-}COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH{-}C\begin{cases}OC_2H_5\\ONa\end{cases}\\ |\\ CH(OC_2H_5)COOC_2H_5.\end{matrix}$$

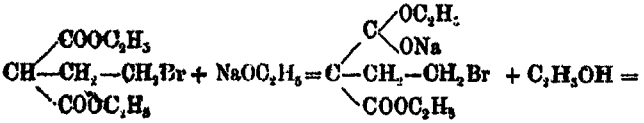
Wenn v. Baeyer die Möglichkeit einer derartigen Umlagerung bei $CH_3{-}CO{-}CHNa{-}COOC_2H_5$ zugesteht, so wird er wohl auch diese Veränderung des Natriumäthoxylbernsteinäthers nicht in Abrede stellen.

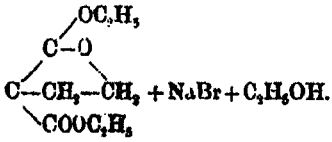
und Acetylchlorid bedarf wohl keiner weiteren Erklärung, da hier, gerade wie beim Natriumacetessigäther, zuerst eine Addition und dann eine Abspaltung von Natriumhaloid stattfindet. Dagegen soll die Reaction mit Aethylen- und Trimethylenbromid eingehend erörtert werden. Die zwei Phasen der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonäther lassen sich auf folgende Weise ausdrücken:





Behandelt man dieses Produkt mit Natriumäthylat, so finden folgende Umsetzungen statt:



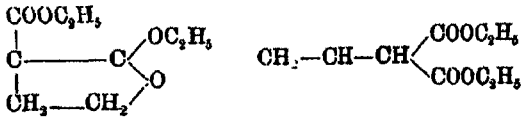


Demnach ist der als Vinylmalonäther[1]) oder Trimethylendicarbonäther[2]) bezeichnete Körper der Aethoxyldihydrofurfurancarbonäther. Zuerst möchte ich darauf aufmerksam machen, dass nach obiger Ansicht nur ein Natriumbromäthylmalonäther existiren kann, und deshalb nur ein einziges Product bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonäther sich bilden kann. Aus der Untersuchung von Fittig und Röder geht hervor, dass die Existenz eines Trimethylenringes in diesem Aether höchst unwahrscheinlich

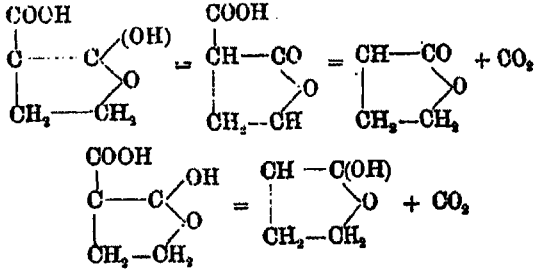
[1]) Fittig u. Röder, Ann. Chem. 227, 13.
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, 805.

ist; da übrigens die nämlichen Gründe, die gegen das Vorhandensein eines solchen Ringes in dem sogenannten Acetyltrimethylencarbonäther in Betracht kommen, auch hier gelten, so soll diese Ansicht nicht weiter erörtert werden. Dagegen hat die Fittig'sche Auffassung des Körpers als Vinylmalonäther eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich und deshalb soll die neue Constitution mit der Fittig'schen verglichen werden.

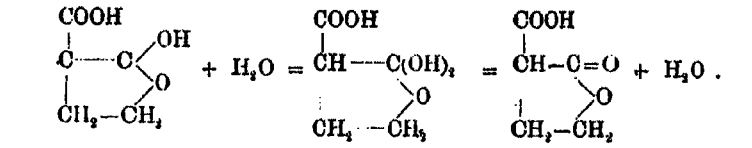
Perkin[1]) hat bewiesen, dass der Vinylmalonäther, trotzdem er nach der Fittig'schen Constitution ein nichtsubstituirter Malonäther ist, einen durch Natrium ersetzbaren Wasserstoff nicht enthält. Aus dem Vergleich der beiden Constitutionen geht hervor, dass die „Furfuranauffassung" hiermit im Einklang steht, während die Fittig'sche Constitution nicht damit vereinbar ist:



Durch Verseifung des Aethers entsteht die freie Vinakonsäure, die schon bei der Temperatur des Schmelzpunktes theils in Kohlensäure und Butyrolacton, zum Theil in die Vinylessigsäure zerfällt, und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Carbobutyrolactonsäure übergeführt werden kann. Diese Reactionen sind mit der neuen Auffassung gut vereinbar; es sei aber hervorgehoben, dass auch hier die Existenz eines in der Hitze ziemlich beständigen Hydroxylester-Dihydrofurfurans angenommen wird:

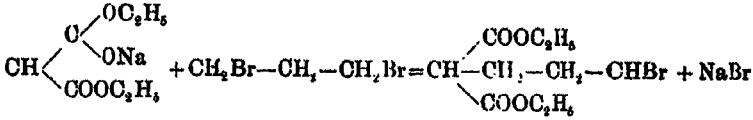


[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, 821.



Fittig vergleicht den Uebergang der Vinylmalonsäure in das Lacton mit der Umwandelung von Brenzterebinsäure in Caprolacton. Es liegt näher, diesen Vergleich mit der Vinylessigsäure anzustellen, welche Perkin[1]) wiederholt destillirt, wobei er aber die Bildung von Butyrolacton nicht beobachtet hat. Auch geht die erste Reaction schon bei kurzem Erhitzen von Vinylmalonsäure über ihren Schmelzpunkt vor sich, während im zweiten Fall sie erst durch längeres Erhitzen vollendet werden muss. Ferner ist der leichte Zerfall von Monoäthylmalonsäuren in Alkylessigsäuren und Kohlendioxyd beim Erhitzen mit der Bildung eines Lactons schwer zu verstehen. Vergleicht man die Constitution der Hydroxydihydrofurfurancarbonsäure mit der des Hydroxydihydrofurfurans, so ergiebt sich, dass der Uebergang zu der Lactonform bei der Carbonsäure leichter vor sich gehen sollte, als bei der zweiten Verbindung, da im ersten Fall wegen des damit verbundenen Carboxyls der ungesättigte Kohlenstoff negativer ist, als im zweiten; wahrscheinlich findet der Uebergang im Lacton schon vor der Abspaltung des Kohlendioxyds statt.[2]) Das Verhalten der Vinakonsäure gegen Brom und Bromwasserstoffsäure scheint mir auch gut mit der Furfuranconstitution übereinzustimmen.

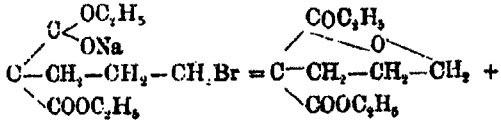
Die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonäther ist der des Aethylenbromids analog[3]):



[1]) Journ. Chem, Soc. 1885, 817.

[2]) Wahrscheinlich wird die relative Ausbeute an Lacton desto grösser, je langsamer die Zersetzung stattfindet, und indem man die Operation bei möglichst niedriger Temperatur leitet.

[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 1.

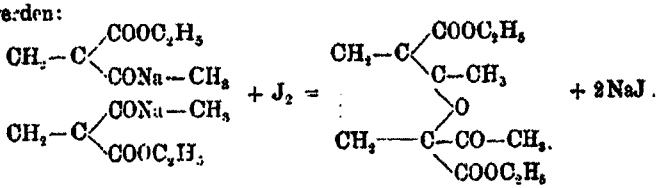


Nach dieser Auffassung ist die Perkin'sche Tetramethylendicarbonsäure als eine Hydroxydihydrohexoncarbonsäure aufzufassen. Mit dieser Auffassung scheinen mir die von Perkin[1]) beschriebenen Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen in Uebereinstimmung, namentlich die leichte Oxydirbarkeit der Verbindung, welche bei einem Tetramethylenring sonderbar erscheint, während die Bildung des Aethylens bei der Destillation des Monocarbonkalksalzes mit Kalk leichter zu verstehen ist. Auch findet die Trägheit gegen Brom und die Verschiedenheit des Aethers von dem Allylmalonäther hierdurch eine Erklärung, ohne die Existenz eines Tetramethylenrings anzunehmen. Die Auffassung der Vinakonsäure als eines reducirten Furfuranderivates scheint mir gerade deshalb vor der Annahme, sie sei Vinylmalonsäure, den Vorzug zu verdienen, da kein Grund vorhanden ist, warum in diesem Fall der Allylmalonsäureäther sich nicht bilden sollte.[2])

Gegenüber der Bildung eines neutralen Körpers durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther ist die Bildung des Methintricarbonäthers mit Natrium-

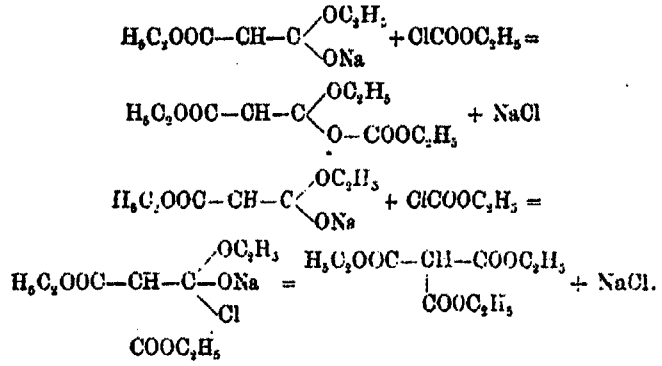
[1]) Colman u. Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 229.

[2]) Auch scheinen mir die auf andere Weise dargestellten sogenannten Tetramethylenderivate ähnliche Verbindungen zu sein. Als Beispiel mag die Bildung des Diacetyltetramethylendicarbonäthers (Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 26) durch eine Gleichung dargestellt werden:



Wahrscheinlich werden die „Tetramethylenverbindungen" sich durch Mineralsäuren in δ-Lactone überführen lassen, obwohl dies schwieriger vor sich gehen wird, als bei der Vinakonsäure. Ich gedenke, solche Versuche, sowie andere nach obigen Ansichten mögliche Reactionen der „Trimethylenverbindungen" ausführen zu lassen.

malonäther allerdings zuerst befremdend, aber auch diese Thatsache lässt sich von dem elektrochemischen Standpunkt aus verstehen. Wegen des weit bedeutenderen negativen Einflusses des Acetyls dem Carbäthoxyl gegenüber ist der negativste Kohlenstoff des Natriumacetessigäthers negativ im Vergleich zu dem entsprechenden Kohlenstoff des Natriummalonäthers. Daher ist es möglich, dass, während Natriumacetessigäther Carbäthoxyl von Chlor nicht zu trennen vermag, dies — wegen der Affinität des minder negativen Kohlenstoffs — bei dem Natriummalonäther möglich ist:



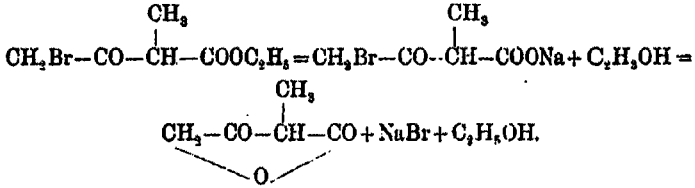
Ehe die Discussion über den Acetessigäther verlassen wird, möchte ich das Verhalten desselben gegen Halogene vom ähnlichem Standpunkte aus kurz betrachten, da mir gerade in diesem Gebiet grosse Verwirrung zu herrschen scheint. — In dem Verhalten von Halogenen gegen organische Säuren sind zwei Gesichtspunkte aus einander zu halten: erstens der, dass die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff durch negative Radicale oder Atome gelockert wird; und zwar werden diejenigen Kohlenwasserstoffradicale am meisten beeinflusst, welche mit den negativen Radicalen direct in Verbindung stehen. Andererseits aber werden mit dieser Verminderung der positiven Eigenschaften des Wasserstoffs gleichzeitig die Verwandtschaften solcher Wasserstoffe zu Halogen vermindert. Es sind daher zwei Kräfte, welche gewissermassen sich entgegenwirken. Mit der Verminderung der Verwandtschaft von Wasserstoff zu Kohlen-

stoff, wodurch die Leichtigkeit der Ersetzung desselben durch Halogene erhöht wird, findet gleichzeitig eine Verminderung der Verwandtschaft desselben zu dem Halogen statt, was der Bildung solcher Substitutionsprodukte entgegenwirkt. Bei den Alkylcarbonsäuren spielt die Lockerung der Wasserstoffe die grösste Rolle, daher die Markownikoff'sche[1]) Regel und die zuerst von mir[2]) angegebene Verallgemeinerung derselben gelten, dass es stets die α-Wasserstoffe sind, die zuerst bei den Reactionen derselben austreten. Finden sich aber mehrere negative Radicale an demselben Kohlenwasserstoffradical, so können die Verhältnisse sich ganz anders gestalten. Durch das verhältnissmässig starke Negativwerden des Wasserstoffs wird die Verwandtschaft desselben zu Halogenen relativ vermindert; man kann sagen, dass der Wasserstoff durch die negativen Gruppen geschützt wird. Wie weit dieser Schutz durch das relative Negativwerden des Wasserstoffs gehen kann, zeigt das Verhalten von Alkylcarbonsäuren gegen Halogen, bei welchen der Carboxylwasserstoff direct durch Einwirkung von Halogen sich gar nicht ersetzen lässt. Bedenkt man nun, dass der Wasserstoff des Acetons schon in einem zur Umsetzung mit Brom äusserst günstigen Zustand existirt, so kann es nicht befremden, wenn durch die Einführung des negativen Carbäthoxyls die Methylenwasserstoffe des Acetessigäthers relativ geschützt sind, anders ausgesprochen, verhältnissmässig stabil gegen Brom sind. Daher kommt es, dass die drei Wasserstoffe des Methyls im Acetessigäther sich durch Brom leichter ersetzen lassen, als die beiden übrigen.

Ich werde nun versuchen, zu zeigen, dass die Reactionen der Mono- und Dibromacetessigäther mit der Annahme der γ-Stellung derselben in vollem Einklang sind. Bekanntlich hat Demarcay[3]) durch Verseifung des Brommethylacetessigäthers in der Kälte mit Alkalien die Tetrinsäure dargestellt. Bei dieser Reaction entsteht zuerst das Natriumsalz der Brommethylacetessigsäure, aber da Halogen und

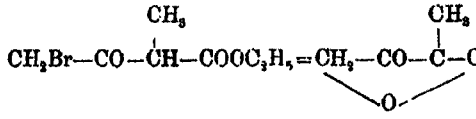
[1]) Ann. Chem. 146, 348.
[2]) Ber. 1878, S. 1016.
[3]) Ann. chim. phys. [5] 20, 451.

Natroxyl in der γ-Stellung nicht bestehen können, so findet sogleich eine Abspaltung von NaCl unter Bildung eines Lactons statt:

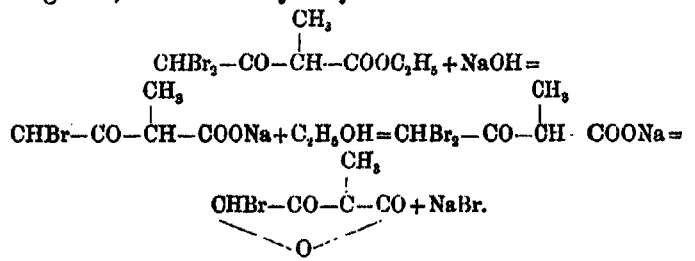


Demnach ist die Tetrinsäure das Lacton der Hydroxymethylacetessigsäure, und die Eigenschaften des Körpers stimmen mit dieser Auffassung überein. Allerdings hat Demarcay einige wasserfreie Salze beschrieben, aber das Lacton ist eigentlich ein Aether und wird sich gegen Basen ganz wie der Acetessigäther verhalten, nur sollte es eine noch kräftiger salzbildende Substanz sein.

Mit dieser Constitution der Tetrinsäure[1]) ist in Uebereinstimmung die Beobachtung von Pawlow[2]), dass sie beim Erhitzen des Brommethylacetessigäthers entsteht:

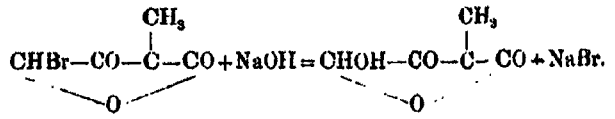


Auf ähnliche Weise verhält sich der Dibrommethylacetessigäther, indem ein Hydroxylacton entsteht:



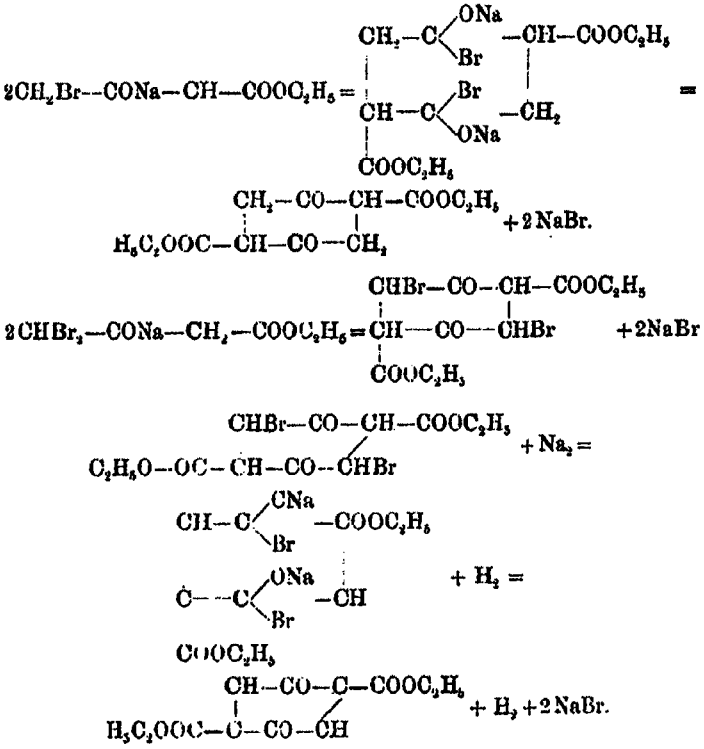
[1]) Die Untersuchung der Tetrin- und Oxysäuren und ihrer Homologen von diesem Standpunkt aus wird in meinem Laboratorium ausgeführt. Ich beabsichtige auch, die Bromacetessigäther in ähnlicher Weise zu bearbeiten, sowie vergleichende Versuche über das Verhalten von Chloracetessigäther anstellen zu lassen.

[2]) Ber. 1883, 186.

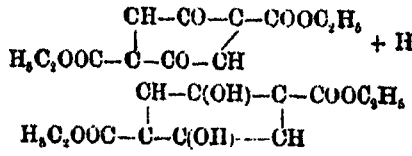


Es ist demnach die Oxytetrinsäure als das Lacton der Dihydroxymethylacetessigsäure aufzufassen.

Wie kommt es nun, dass bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf die Mono- und Dibromacetessigäther völlig verschiedene Produkte sich bilden? Es wird aber die Bildung des Succinylbernsteinäthers und der Dioxyterephthalsäure leicht verständlich bei der Ueberlegung, dass in diesen Reactionen Verseifung nicht stattfinden kann, sondern sich Natriumderivate der gebromten Aether bilden. Nun wirken zwei Mol. der gebromten Natriumderivate auf einander ein, indem Bromnatrium sich abspaltet:



Der bei der Reaction nascirende Wasserstoff wirkt nun auf den entstandenen Chinondicarbonäther ein, wobei das entsprechende Hydrochinonderivat entsteht:

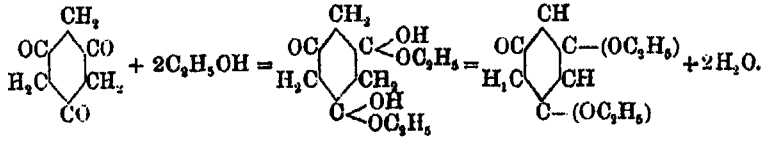


Wie oben gezeigt wurde, geht bei der Einwirkung von Brom auf Acetessigäther das Brom in die γ-Stellung, da die α-Wasserstoffe durch die negativen Radicale derartig negativ werden, dass sie bis zu gewissem Grade geschützt sind. Wie werden sich nun die Methyl- und die Methylenwasserstoffe des Acetessigäthers gegen ein Element verhalten, das noch negativer ist als das Brom? Offenbar musste, um die Methylenwasserstoffe gegen die Einwirkung eines solchen Elements zu schützen, auch die relative Negativität derselben entsprechend erhöht werden. Durch diese Betrachtungen findet eine höchst merkwürdige Thatsache eine Erklärung, dass, während Brom die γ-Wasserstoffe ersetzt, bei Anwendung von Chlor die α-Wasserstoffe des Acetessigäthers der Substitution unterliegen. Während die α-Wasserstoffatome genügend negativ sind, um sich verhältnissmässig stabil gegen Brom zu verhalten, vermögen sie nicht, der Verwandtschaft des viel negativeren Chlors zu widerstehen. Man hat nur die Eigenschaften der analogen Brom- und Chloracetessigäther zu vergleichen, um sich zu überzeugen, dass sie grundverschiedene Körper sind; so giebt z. B. Dibromacetessigäther Natriumderivate und condensirt sich mit Aldehyden, während der Dichloracetessigäther keine Metallderivate bildet und ebenso wenig Condensationsprodukte mit Aldehyden zu liefern im Stande ist.

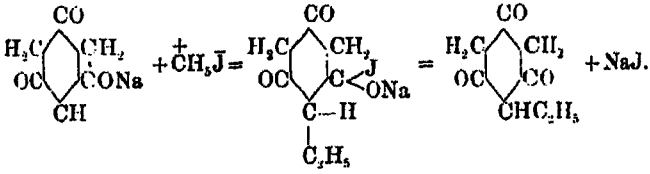
Nach den schönen Versuchen von v. Baeyer[1]) über Phloroglucin ist diese Verbindung das symmetrische Triketohexahydrobenzol, während die Metallverbindungen derselben von dem Trihydroxybenzol sich ableiten. Diese letzte That-

[1]) Ber. 1886, 139.

sache leitet v. Baeyer von der Unlöslichkeit des Aethylderivates in Kalilauge ab. Es ist aber diese Verbindung nicht direct aus einem Metallderivat des Phloroglucins dargestellt, sondern durch Einwirkung[1]) von Jodäthyl auf das Kaliumderivat des Diäthylphloroglucins erhalten worden. Das Diäthylphloroglucin aber ist durch die Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Phloroglucin dargestellt worden, und über den Verlauf dieser merkwürdigen Reaction kann man sich wohl nur vorstellen, dass zuerst eine Addition und dann, wegen der Salzsäure, eine Abspaltung von Wasser stattfindet:



Ein Körper von dieser Constitution könnte allerdings noch wie der Acetessigäther sich verhalten, indem die Gruppe $CO-CH_2$ in $C-ONa-CH$ übergeht, aber bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dieses Salz würde keine Addition stattfinden. Aus demselben Grunde kann man kein Kohlenstoffhomologes bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Trinatriumphloroglucin erwarten; wenn man dagegen von einem Mononatriumphloroglucin ausginge, so liesse sich vielleicht ein Homologes darstellen, da man hier ein theilweise reducirtes Benzolderivat hat, welches einen durch Natroxyl relativ positiven Kohlenstoff enthält, und damit ein durch Carboxyl relativ negatives ungesättigtes Kohlenstoffatom in Verbindung steht:



Es liegt nahe, die bei dem Acetessig- und Malonsäureäther entwickelten Verhältnisse auch bei anderen ähnlichen

[1]) Will u. Albrecht, Ber. 1884, 2107.

Verbindungen anzuwenden. Nach meiner Meinung existirt überhaupt kein sauerstoffhaltiges Produkt, worin ein Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern es ist stets mit dem Sauerstoff verbunden. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass in dieser Classe von Verbindungen die Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs, wodurch die Ersetzung desselben durch Metalle möglich wird, gerade durch die Anhäufung von solchen negativen sauerstoffhaltigen Radicalen bedingt ist, aber dadurch entsteht ein Sauerstoff von solcher Negativität, dass er die Umlagerung in Natroxyl veranlassen wird. Das stabile Natriumderivat des Diacetylmethans ist demnach durch die Formel:

$$CH_3C—CONa—CH—CO—CH_3,$$

das des Phenylsulfonessigäthers durch:

$$H_5C_6—SO_2—CH—C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$$

oder: $$H_5C_6—S\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}—CH—COOC_2H_5,$$

die Natriumverbindung des Methylendiäthylsulfons durch:

$$H_5C_2—S\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}—CH—SO_2—C_2H_5,$$

die des Nitromethans durch: $H_2C—N\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}$ zu repräsentiren. Die Bedingungen, welche die Bildung von ächten Homologen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf solche Natriumverbindungen veranlassen, gehen aus den obigen Betrachtungen genügend hervor; es sei nur auf das Natriumnitromethan hingewiesen, worin offenbar der Stickstoff nicht genügend positiv und der Kohlenstoff nicht hinreichend negativ sind, um die Spaltung des Alkyljodids in Alkyl und Jod zu bewirken, es müssten deshalb bei dieser Verbindung Reactionen verlaufen, wobei Alkyl mit Sauerstoff in Verbindung tritt.

Die Reactionen, in welchen die Umlagerung des labilen Natriumacetessigäther in die stabile Natroxylform stattfindet, kommen sehr häufig bei stickstoff- und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen vor, wobei das zuerst an Stickstoff gebundene Natrium an Sauerstoff übergeht. Die Bedingung einer solchen Umlagerung ist, dass die Negativität

des Sauerstoffs genügend erhöht wird, und in den meisten Fällen lassen sich bei bekannter Constitution der Verbindung die hierzu nöthigen Bedingungen voraussagen.

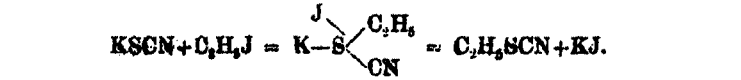
Da die Cyan- und Thiocyansäuren eigentlich die Prototypen dieser Classe von Verbindungen sind, so mögen sie zuerst betrachtet werden. Die Bildung von Kaliumcyanat und Thiocyanat aus Kaliumcyanid kann mit Annahme der Constitution KCN nur auf die eine Weise vor sich gehen, dass der Sauerstoff oder Schwefel sich zwischen Kalium und Kohlenstoff einschiebt. Dabei entsteht KO—CN und KS—CN, aber bekanntlich liefern diese Verbindungen bei der Ersetzung von Kalium durch Alkyl total verschiedene Classen von Verbindungen. Es lässt sich aber zeigen, dass diese Thatsachen vollständig in Uebereinstimmung mit den obigen Constitutionen sind und dass der scheinbare Widerspruch darin liegt, dass man die Verschiedenheiten der Eigenschaften von Sauerstoff und Schwefel nicht genügend berücksichtigt hat. Während Sauerstoff unter keiner Bedingung anders als ein zweiwerthiges Element wirkt, kann ein zweiwerthiger positiver Schwefel[1]) durch Addition sechswerthig werden. Wenn nun der Schwefel in einer Verbindung wie Methylsulfid schon in der Kälte sich mit Methyljodid verbindet, kann man angesichts dieser Thatsache bezweifeln, dass sich der Schwefel im K_2S ungleich verhalten wird? dass dieser positive Schwefel sich weit leichter mit Methyljodid verbinden kann? Offenbar ist die Annahme, dass Methyljodid, wenn es auf Kaliumsulfid einwirkt, das Methylsulfid durch Substitution bildet, eine rein willkürliche, sie ist sogar unwahrscheinlich. Die dabei sich abspielenden Vorgänge können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$K_2S + CH_3J = K_2{=}S\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} = K{-}S{-}CH_3 + KJ$$

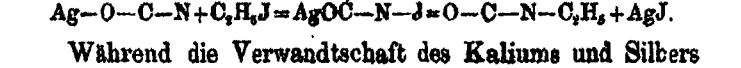
$$K{-}S{-}CH_3 + CH_3J = K{-}S\begin{matrix}J\\CH_3\\CH_3\end{matrix} = S\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + KJ.$$

[1]) Schwefel in dem Zustand, wo er sich mit Alkyljodiden verbindet, wird im Folgenden positiv genannt, ebenso auch Stickstoff, welchem diese Eigenschaft zukommt.

Das Gleiche betrifft die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kaliumsulfhydrat, da auch in diesem Fall die Annahme einer Substitution ganz ohne Begründung ist. Der Schwefel ist wohl viel positiver, als der des Methylsulfids, wird auch deshalb mit Alkyljodiden ausserordentlich leicht sich verbinden; man ist berechtigt, noch weiter zu gehen und die Existenz von positivem Schwefel in Schwefelwasserstoff anzunehmen. Im Kaliumsulfocyanid kann ein solcher positiver Schwefel nicht allein existiren, sondern auch der Stickstoff ist wahrscheinlich im positiven Zustand. Offenbar erstreckt sich aber der Einfluss des Kaliums mehr auf den Schwefel, als auf den Stickstoff, daher ist es bei der Einwirkung von Aethyljodid der positive Schwefel, welcher die Addition bewirkt:



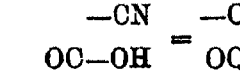
Im Silbercyanat[1]) dagegen ist die Addition von Aethyljodid zu dem Sauerstoff nicht möglich, es ist aber wahrscheinlich, dass der Stickstoff positiv ist und daher die Addition sich an dem Stickstoff vollziehen kann:



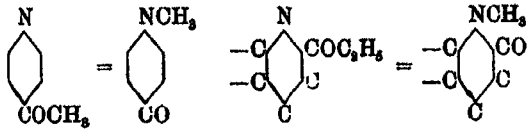
Während die Verwandtschaft des Kaliums und Silbers zu dem stark negativen Sauerstoff oder Schwefel obigen Körpern Stabilität verleiht, sind die entsprechenden Wasserstoffverbindungen in einem ungünstigeren Zustande. Man hat die HO—CN mit OCNH zu vergleichen, um zu erkennen, dass in der letzteren Constitution die negativen und positiven Atome sich gegenseitig weit vollkommener neutralisiren, als in der ersten, da hier das negative Hydroxyl mit negativem Cyan in Verbindung steht. In der That ist nicht allein die Hydroxylconstitution im labilen Zustand, sondern selbst wenn man den Wasserstoff durch das posi-

[1]) Offenbar kann man aus der Bildung von Alkylisocyanaten bei der Destillation von Kaliumcyanat mit Alkylsulfaten keinen Schluss auf die Constitution des Kaliumcyanats ziehen.

tivere Alkyl ersetzt, sind die Alkylverbindungen nur in der Kälte beständig, und beim Erhitzen gehen sie in die Carbimidkörper über. Es ist dies nicht allein für den Sauerstoff, sondern auch für die entsprechenden Schwefelverbindungen eine charakteristische Eigenschaft, und diese Erscheinung kommt selbst bei geschlossenen Ringen vor. Man begegnet diesem Uebergang so häufig, dass der folgende Satz wohl berechtigt ist: Alle Verbindungen, welche die Gruppen R—O—C—N und R—S—CN oder R—O—C—NH und R—S—C—NH enthalten, werden sich durch Erhitzen in die isomeren Körper OC—NR und SCNR, oder OC—NHR und SC—NHR überführen lassen. Wie durchgreifend diese Erscheinung ist, ersieht man aus dem freiwilligen Uebergang von Orthocyanbenzoësäure in Phthalimid,[1]) indem hier Cyan und Hydroxyl, obwohl sie nicht in directer Verbindung mit einander sind, sich umlagern (nur wegen der der γ-Stellung eigenthümlichen innigen Beziehung):



Dass diese Umsetzung selbst bei ringförmigen Derivaten vorkommt, ergiebt sich aus den Versuchen von Haitinger und Lieben[2]) über Methoxypyridin, welches beim Erhitzen in Methylpyridon übergeht, und aus denen von Knorr[3]), welcher nachwies, dass Methoxylepidin in Methyllepidon sich umlagert:

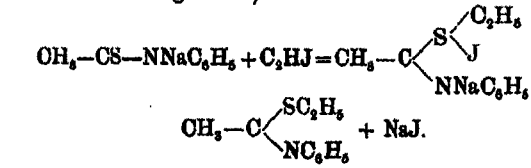


Selbstverständlich findet der Uebergang um so schwieriger Statt, je positiver das Kohlenwasserstoffradical ist, daher geht Methylsulfocyanid erst bei sehr hoher Temperatur in Methylsenföl über, während bei den Allylverbindungen, wo

[1]) Sandmeyer, Ber. 1885, S. 1499.
[2]) Mon. 1885, 279.
[3]) Ann. Chem. 236, 104.

Methyl durch das weit weniger positive Allyl ersetzt wird, die Umlagerung schon bei mässiger Temperatur vor sich geht.

Der Vorgang, welcher stattfindet, wenn man Natrium an die Stelle von Wasserstoff im Carbimid oder Thiocarbimid setzt, ist daher vollkommen analog dem des Acetessigäthers, es bilden sich zuerst die labilen Verbindungen OCNNa und SCNNa, die wegen des negativen Sauerstoffs und Schwefels sich in NaOCN und NaSCN umlagern. Dass Sauerstoff nur in stark negativem Zustande eine solche Umlagerung bewirken kann, lässt sich gerade bei solchen Körpern mit Leichtigkeit beweisen; denn während der Carbonylsauerstoff des Carbimids die genügende Negativität besitzt, ist er bei den Säureamiden derartig durch das positive Alkyl und Amid abgeschwächt, dass die Natriumderivate derselben das Metall mit Stickstoff verbunden enthalten. Bei den Säurethioamiden gestaltet sich das Verhältniss etwas verschieden, da sie positiven Schwefel enthalten, wie aus der Addition von Alkylhaloiden hervorgeht. Der positive Zustand des Schwefels wird aber noch erhöht, wenn man an die Stelle eines Amidwasserstoffs Natrium bringt. Man hat sich auf die Bildung von Verbindungen, worin Schwefel durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Natriumderivate von Thioamiden mit Alkyl verbunden ist, bezogen[1]), indessen kann die Reaction durch Addition der Alkylhaloide an dem positiven Schwefel vor sich gehen.[2])



---

[1]) Wallach, Ber. 1878, 1591; 1879, 1061; 1880, 527, sowie Liebermann, Ann. Chem. 207, 158.

[2]) Es ist auch nicht unmöglich, dass, obwohl der Schwefel in den Thioamiden relativ positiv ist, er doch genügende Verwandtschaft mit Natrium hat, um eine Wanderung des Natriums zu bewirken. Entscheidende Versuche über diesen interessanten Gegenstand sind leider nicht vorhanden, wahrscheinlich würde das Verhalten von Chlorkohlensäureäther und Säurechloriden zu Metallderivaten darüber Licht verbreiten.

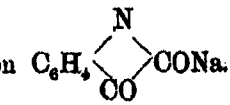
Mit der obigen Hypothese stehen die von v. Baeyer und seinen Schülern entwickelten Ansichten über die Constitution von Isatin, Carbostyril und ähnlichen Verbindungen im Widerspruch. Bekanntlich nimmt v. Baeyer in seiner „Pseudoform"-Hypothese an, dass Isatin und Carbostyril Lactimverbindungen sind, und dass man nur lactamartige Derivate aus den alkylirten Amidosäuren erhalten kann. Es scheint mir aber, dass die Anwendung der oben entwickelten Ansichten auf diesen Gegenstand die Lactamconstitutionen der freien Verbindungen sehr wahrscheinlich machen, sowie das ganze Verhalten solcher Verbindungen ins Klare setzen werden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass selbst in geschlossenen Ringen die Lactimconstitution nicht sehr beständig ist, da sogar die lactimartigen Alkyloxylderivate beim Erhitzen in Lactamverbindungen übergehen. Man dürfte daher bei einem lactimartigen Isatin, wenn es existenzfähig wäre, wohl eine noch geringere Stabilität erwarten; bekanntlich aber erleidet das Isatin beim Erhitzen keine Aenderung. Zur Bestätigung der lactamartigen Constitution lässt sich eine ziemliche Anzahl von Thatsachen hervorheben; es sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden. Nach v. Baeyer[1]) liefert der Dibromisatinsäureäthyläther beim Erhitzen Alkohol und Dibromisatin, welches man demnach als eine Lactamverbindung ansehen muss. Es ist dieses Lactam aber in jeder Hinsicht dem Isatin analog, und man wird es auch wohl auf analoge Weise erhalten können. Nach v. Baeyer liefern nur die lactimartigen Derivate Indigo durch Reduction; wie kommt es, dass Isatin, wenn es ein solcher Körper wäre, durch Reduction nicht in Indigo übergeht? Nach den Versuchen von Suida[2]) liefert Isatin mit Essigsäureanhydrid ein Acetylisatin, worin Acetyl mit Stickstoff in Verbindung ist. v. Baeyer glaubt diese Thatsache mit der Annahme einer Addition zu erklären, indessen muss man hier annehmen, dass zwei stark negative Radicale sich an Kohlenstoff und

[1]) Ber. 1882, 2099; 1883, 2203.
[2]) Das. 1874, 585.

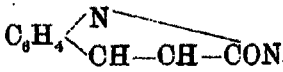
Stickstoff, wenn beide in stark negativem Zustand sich befinden, sich addiren, wofür meines Wissens kein Beispiel vorhanden ist.

v. Baeyer gründet seine Auffassung der Lactimconstitution des Isatins und Carbostyrils hauptsächlich auf die Bildung von Alkylderivaten des Isatins durch Behandlung von dessen Salzen mit Alkyljodiden, welche Alkyloxyl enthalten, und auf die interessante Synthese des Aethoxylchinolins aus Orthoamidozimmtäther.[1]) Es lässt sich aber zeigen, dass Schlüsse auf die Constitution des freien Isatins aus seinen Salzen nicht statthaft sind, ebensowenig wie aus der Synthese des Aethoxy-Chinolins. Friedländer und Weinberg erhitzten den Amidozimmtäther in alkoholischer Lösung mit Zinkchlorid, also mit einem stark wasserentziehenden Mittel. Offenbar kann unter diesen Verhältnissen nur Wasser aus der Verbindung entzogen werden; denn selbst wenn man die geringe Affinität von Zinkchlorid für Alkohol in Betracht ziehen wollte, würde eine solche Condensation durch den schon reichlich vorhandenen Alkohol unmöglich sein. Ein solcher Versuch gewährt sicherlich keinen Einblick in den Vorgang der Synthese von Carbostyril aus der freien Amidozimmtsäure. Aber theoretisch ist eine Lactimbildung unwahrscheinlich, da zur Trennung von einem Sauerstoff und zwei Wasserstoffen von Kohlenstoff und Stickstoff wohl ein grösserer Aufwand von Energie nöthig ist, als von einem Hydroxyl und 1 At. Wasserstoff. Es ist oben schon auf das Zerfallen von Dibromisatinsäureäther in Alkohol und Dibromisatin hingewiesen worden, und dieser Versuch gewährt einen Einblick in die Constitution des Isatins. Hat das Isatin die Lactamconstitution, so sollte mittelst Natronlauge zuerst die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}NNa\\CO\end{cases}CO$ entstehen, eine Gruppirung, die bei den Metallderivaten der Säureamide stabil ist. In dem Isatinderivat aber ist der Sauerstoff des mit Stickstoff verbundenen Carbonyls durch die negative

[1]) Friedländer u. Weinberg Ber. 1882, 2105.

Gruppe C_6H_4—CO in weit negativerem Zustand vorhanden, als in den Amiden; und dadurch wird seine Verwandtschaft zu dem Metall derartig erhöht, dass eine Wanderung des Natriums an Sauerstoff stattfinden wird, und darum hat die stabile Natriumverbindung die Constitution  Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die aus dem Natriumderivat dargestellte Silberverbindung findet eine Addition nicht Statt, vielleicht weil der mit Carbonyl und Stickstoff verbundene Kohlenstoff zu negativ ist, sondern eine Substitution; und daher leiten sich die Alkylverbindungen von dem Lactim ab.

Ein ganz ähnlicher Verlauf findet bei dem Carbostyril Statt; nur in diesem Fall ist der Carbonylsauerstoff durch eine Gruppe C_6H_4—CH—CH beeinflusst, die weit weniger negativ ist, als C_6H_4—CO. Daher kommt es, dass das Natriumderivat desselben bedeutend unbeständiger ist, als das Natriumisatin, auch, wie Friedländer und Müller[1]) bewiesen haben, schon durch Wasser und Alkohol zersetzt wird und überhaupt nur in Lösung bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge existenzfähig ist. Hierdurch wird das Verhalten des Carbostyrils vollkommen erklärt. Lässt man Aethyljodid in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge auf Natriumcarbostyril, oder auf das unlösliche und deshalb stabile Silbersalz einwirken, so wird das Aethoxychinolin gebildet, da diesen Metallderivaten die Constitutionen

 und 

zukommen; arbeitet man dagegen unter Verhältnissen, wo diese Salze unbeständig sind, wie bei Gegenwart von viel Wasser oder nicht genügend Natronhydrat, so wirkt das Aethyljodid nicht auf das Salz, sondern auf das freie, lactamartige Carbostyril ein, und es wird das lactamartige Aethylcarbostyril gebildet.[2]) Diese Verhältnisse sind es, die

[1]) Ber. 1887, 2009, auch 1882, 1422 u. 1885, 1528.

[2]) Selbstverständlich wird man, wenn nicht genügend Wasser

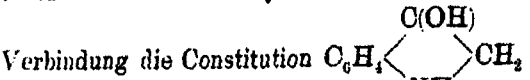
Friedländer und Weinberg für die Lactam- oder Lactimbildung von Homologen bewiesen haben, und es scheint mir aus ihren Versuchen klar hervorzugehen, dass freies Carbostyril und die Metallderivate desselben Körper eine verschiedenartige Constitution besitzen.

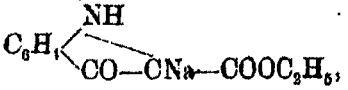
Die von v. Baeyer und seinen Schülern[1]) beobachteten Reactionen des Isatins sind vollkommen in Uebereinstimmung mit obiger Hypothese. Ersetzt man den Imidwasserstoff durch Alkyl, so können diese Alkylisatine sich nur als neutrale Körper verhalten, da kein noch ersetzbarer Wasserstoff darin vorhanden ist; deshalb können sie nur Wasser aufnehmen, um ein äthylisatinsaures Salz zu bilden. Reducirt man Isatin zu Oxindol, so findet nach v. Baeyer eine Umlagerung von einer lactimartigen zu einer lactamartigen Verbindung Statt; dieselbe Veränderung geht vor sich, wenn man Isatin mit Toluol verbindet; dagegen geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure das lactamartige Oxindol wieder in eine Lactimverbindung über. Diese sonst befremdlichen Thatsachen lassen sich nun leicht erklären. Ersetzt man das β-Carbonyl des Isatins durch Methylen, so wird die Negativität des Carbonylsauerstoffs derartig verringert, dass er nicht mehr die Wanderung des Natriums bewirken kann; daher existiren nur Metallderivate des Oxindols, worin Metall mit Stickstoff verbunden ist. Auf gleiche Weise wirkt die Ersetzung des Sauerstoffs durch Toluyl; trotzdem dass dieses Radical negativ ist, reicht es nicht aus, um den Carbonylsauerstoff derartig negativ zu machen, dass er die Natriumwanderung veranlassen kann; dagegen wird, wenn man die Methylenwasserstoffe des Oxindols durch die negative Gruppe NOH ersetzt, ein Carbonylsauerstoff von genügender Negativität erhalten. Derivate des Isatins brauchen wohl vom obigen Standpunkt aus nicht weiter betrachtet zu wer-

---

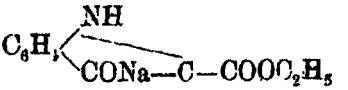
vorhanden ist, um das Natriumsalz völlig zu zersetzen, ein Gemisch von lactam- und lactimartigen Alkylderivaten erhalten.

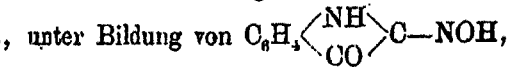
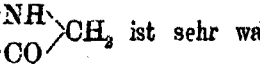
[1]) v. Bayer u. Oekonomides, Ber. 1882, 2093; v. Baeyer das. 1883, 2188; v. Baeyer u. Comstock, das. 1704; v. Baeyer u. Lazarus, das. 1885, 2637.

den, etwa mit Ausnahme des Indoxyls. Nach v. Baeyer kommt dieser Verbindung die Constitution  zu, indessen ist ein Alkylderivat, worin Alkyl an Sauerstoff gebunden ist, nicht aus dem Indoxyl, sondern nur aus dem Indoxylcarbonsäureäther erhalten worden. In dem Aether sind offenbar die Verhältnisse des Benzoylessigäthers vorhanden, nur ist die Negativität des Ketonsauerstoffs durch NH abgeschwächt. Wenn man den Aether mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht das labile Natriumsalz



welches in die stabile Verbindung



übergeht; dieses Salz liefert aber Alkyloxyl, da der Kohlenstoff nicht genügend negativ ist, um Alkyljodide zu spalten. Behandelt man die freie Säure mit salpetriger Säure, so findet gerade wie beim Acetessigäther Kohlendioxydabspaltung statt, unter Bildung von  , welches glatt in Isatin übergeführt werden kann. Bei dem Indoxyl  ist sehr wahrscheinlich der Methylenwasserstoff nicht genügend negativ, um sich durch Metalle ersetzen zu lassen, und man wird wohl nur Metallderivate erhalten können, wenn Metall mit Stickstoff in Verbindung steht.[1])

---

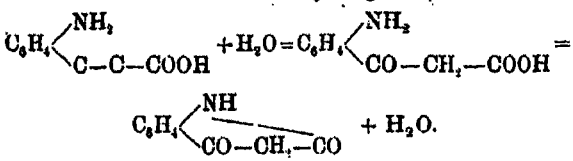
[1]) v. Baeyer, Ber. 1881, 1743; 1882, 782. Verhältnisse, die denen bei dem Indoxylcarbonäther und Isatin ähnlich sind, kommen bei dem γ-Oxycarbostyril u. Chinisatin vor. Erstere Verbindung ist nach v. Baeyer , es scheint mir aber, dass die Constitution

Reducirt man das Carbostyril zu Hydrocarbostyril, so wird der Carbonylsauerstoff, der schon im Carbostyril nur unter den günstigeren Verhältnissen die Wanderung des Natriums bewirken kann, weniger negativ, und man wird von Hydrocarbostyril nur Metallderivate erhalten können, worin das Metall an Stickstoff stabil gebunden ist. Ganz ähnlich dem Carbostyril ist das Methyllepidon in seinem Verhalten gegen Basen; in der That ist die Untersuchung von Knorr[1]) über diesen Gegenstand besonders geeignet, obige Hypothesen zu stützen. Dagegen kann man bei der Pyridoncarbonsäure[2]) keine Wanderung des Natriums erwarten, und noch weniger bei dem Pseudolutidostyril.[3]) In dem ersten Fall ist allerdings das Carbonyl unter dem Einfluss der ungesättigten Gruppe CH—CH; allein, wie aus dem Verhalten des Carbostyrils hervorgeht, reicht selbst die bedeutend negativere Gruppe C_6H_4—CH—CH nur eben aus, um die Natriumumlagerung zu veranlassen.

Man kann das Verhalten von γ- und δ-Amidosäuren bei der Condensation und das der entstandenen Körper gegen Basen in den folgenden Sätzen zusammenfassen: Wenn Wasser aus dem Amid und Carboxyl einer Amidosäure austritt, so bilden sich stets lactamartige Körper. Ist das mit NH verbundene Carbonyl solcher fünf- und sechsgliedrigen Lactame mit der negativen Gruppe C_6H_4—CH—CH[4]) oder mit einem



viel wahrscheinlicher ist, und die Verbindung demnach das Lactam der Amidobenzoylessigsäure ist:



[1]) Ann. Chem. **236**, 69.

[2]) v. Pechmann u. Welsh, Ber. **1884**, 2334; **1885**, 317.

[3]) Hantzsch, das. **1884**, 2903.

[4]) Irgend eine Gruppe, die stärker negativ ist als C_6H_4—CH—CH, sollte auf ähnliche Weise auf den Sauerstoff wirken.

Carbonyl in Verbindung, so wird der Sauerstoff des ersten Carbonyls dadurch genügend negativ, um das Metall in Metallderivaten solcher Lactame zu veranlassen, vom Stickstoff an diesen Sauerstoff zu wandern; demnach sind die stabilen Metallderivate, die man aus solchen Lactamen erhält, Derivate der isomeren Lactime. Ersetzt man das Metall durch Wasserstoff, so geht das zuerst gebildete Lactim wieder in ein Lactam zurück.[1])

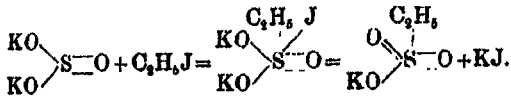
In den vorliegenden Betrachtungen ist häufig eine Addition bei solchen Reactionen angenommen worden, wobei man jetzt ziemlich allgemein eine Substitution vorauszusetzen pflegt. Es scheint mir aber, dass solche Additionen nicht selten vorkommen, sondern sehr häufige Erscheinungen bei chemischen Synthesen sind, und dass mit einer solchen Annahme viele, bis jetzt ganz unverständliche Reactionen klar werden.

Früher ist allgemein angenommen worden, dass in der Schwefelsäure und in Alkylsulfinsäuren der Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist, aber seit den Synthesen von Alkylsulfonsäuren aus neutralen Sulfiten und Sulfonen aus Salzen von Alkylsulfinsäuren scheint man diese Ansicht aufgegeben zu haben. Es braucht hier nicht näher erörtert zu werden, dass, während eine solche Ansicht die obigen Reactionen sehr gut erklärt, bei der Anwendung solcher Constitutionen auf andere Reactionen man geradezu zu den unverständlichsten Resultaten gelangt. Man hat durch die Annahme, dass zuerst wahre Aether der Säuren entstehen, die Widersprüche zu vermeiden gesucht, allein diese Erklärung lässt sich auch nicht consequent durchführen.[2]) Vollkommen verständlich

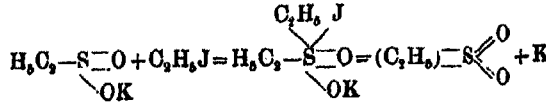
[1]) Inwiefern diese Regel auch bei anderen Gruppen von Verbindungen, die NH—CO enthalten, angewendet werden kann, lässt sich vor der Hand nicht bestimmen. Bei dem Thiooxindol wird man wahrscheinlich herausfinden, das Alkyljodid lactimartige Derivate liefern werde, da es wohl positiv sein würde. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Isatinsilber sollte ein isomeres Acetylderivat sich bilden. Auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf freies Isatin und auf Isatinsilber sollten isomere Derivate entstehen.

[2]) Ber. 1885, 2508.

wird aber die Bildung von Alkylsulfonsäuren aus Sulfiten, wenn man annimmt, dass der Schwefel in solchen Salzen durch das stark positive Metall im positiven Zustand sich befindet und daher sich mit Alkylhaloiden verbinden kann. Nach dieser Annahme findet zuerst eine Addition und darauf eine Abspaltung von Metallhaloid Statt:



Geht man von dem Silbersulfid aus, so erfolgt ein ähnlicher Vorgang, unter Bildung des Silberäthylsulfinats; auf diesen Körper kann nun das Aethyljodid nur durch Substitution einwirken, da der Schwefel schon sechswerthig ist. Ganz analog ist nun die Bildung eines Sulfons aus einem sulfinsaurem Salz:

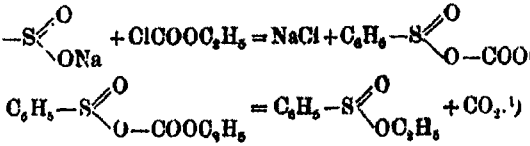


Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht glaube ich in den Versuchen von *Otto* und *Rössing*[1]) über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Natriumphenylsulfinit zu finden. Bekanntlich addiren sich die Alkylhaloide zu Trialkylaminen, während diese Eigenschaft einer aus zwei Radicalen bestehenden Verbindung nicht zukommt. Auch die Alkylsulfide[2]) vereinigen sich nicht mit solcher Verbindung, und obwohl das Verhalten derselben gerade gegen Chlorkohlensäureäther nicht untersucht worden ist, so darf man wohl annehmen, dass er noch eher mit dem viel weniger positiven Schwefel des Natriumsulfinits sich verbinden würde, als mit Trimethylamin. Wenn Chlorkohlensäureäther sich nicht mit dem Schwefel verbinden kann, so ist die Einwirkung nur durch Substitution möglich, es entsteht durch Austausch von Natrium gegen Carbäthoxyl der wegen der Anhäufung von negativen Radicalen unbeständige,

[1]) Ber. 1885, 2488.

[2]) Cahours, Compt. rend. 81, 1164.

in CO_2 und Aethylphenylsulfinit zerfallende gemischte Kohlensäureäther:



Dieselbe Schwierigkeit, die Constitution von Natriumsulfit aus seinem Verhalten gegen Alkylhaloide zu ermitteln, findet man bei der Beurtheilung der Constitution von Nitriten und Cyaniden, nur hier in erhöhter Weise, da die gebildeten Produkte sich nicht allein je nachdem man Salze verschiedener Metalle anwendet, sondern sogar mit der Natur des organischen Radicals ändern. Auch hier hat man die Annahme gemacht, dass die Constitution der Salze von dem Metall abhängig ist, oder dass bei gewissen Metallen das Salz in zwei Formen existirt; aber diese bedenkliche Annahme versagt völlig, wenn man eine Auskunft darüber erhalten will, warum die Produkte von dem angewandten Alkylradical abhängig sind. Ferner ist angenommen worden, dass bei der Umsetzung eine Umlagerung stattfindet, die von der Natur des Radicals abhängig ist, allein hier wird die Bildung von verschiedenen Produkten unverständlich, je nachdem man Salze verschiedener Metalle anwendet, und dadurch dass man dabei Umlagerungen annehmen muss, die bei den freien Substanzen unter diesen Bedingungen nicht ausführbar sind.

Viel verständlicher scheinen mir diese Reactionen, wenn man die Möglichkeit einer Addition annimmt. In Silbernitrit ist der Stickstoff allerdings positiv, offenbar liegt er aber den Grenzen sehr nahe und wird deshalb nur diejenigen Alkylhaloide in Alkyl und Halogen trennen können, welche schwache Verwandtschaft zu einander haben; und zwar je stärker diese Verwandtschaft in der betreffenden Verbindung

[1]) Wahrscheinlich würde man aus Silber- oder Natrium-sulfid durch Chlorkohlensäureäther das Aethylsulfit erhalten. Gerade wegen seiner Trägheit bei der Addition ist der Chlorkohlenäther ein ausgezeichnetes Reagens, um die Constitution von Salzen zu ermitteln, und er wird wohl jetzt häufiger als früher zu diesem Zweck gebraucht werden.

ist, desto mehr wird der Vorgang durch directe Substitution vor sich gehen. Vollkommen hiermit in Uebereinstimmung ist nun die Erfahrung.[1]) Mit Methyljodid daher, einer Verbindung, worin Alkyl und Halogen verhältnissmässig schwach gebunden sind, entsteht allein die Nitroverbindung, da der Stickstoff hinreichend positiv ist, um Methyl von Jod zu trennen:

$$Ag-O-N=O+CH_3J=Ag-O\overset{J}{\underset{CH_3}{N}}=O=CH_3-NO_2+AgJ.$$

Dagegen bei Aethyljodid ist die Trennung des Alkyls von Jod schon schwieriger[2]). es entsteht daher neben Nitroäthan schon viel Aethylnitrit durch directe Substitution, und überhaupt werden die relativen Mengen der gebildeten Nitroverbindungen mit der Reactionsfähigkeit des Alkyljodids zunehmen. Es kann aber der Fall vorkommen, dass die Verwandtschaft zwischen Alkyl und Jod so gross ist, dass der Stickstoff sie gar nicht zu trennen vermag, daher nur Alkylnitrit bei der Einwirkung entstehen kann. Dieser Fall kommt bei dem trägen tertiären Butyljodid vor, welches mit Silbernitrit das Butylnitrit als alleiniges Produkt liefert.[3]) Wendet man eine Lösung von Kaliumnitrit und Alkyljodid an, so finden sich hier Verhältnisse, die zur directen Substitution viel günstiger sind, als bei dem unlöslichen Silbersalz; zuerst hat man ein stärker positives Metall, wodurch Substitution begünstigt wird, und ebenso in dieser Richtung wirkt wohl die Anwendung einer Lösung. Man kann sich vorstellen, dass, obwohl der Stickstoff im Kaliumnitrit positiver ist, als im Silbernitrit, dieser Unterschied nicht ausreicht, um die grössere Verwandtschaft von Jod zu Kalium zu überwinden, weshalb die Reaction durch Substitution vorgeht. Andererseits wird alles, was die Verwandtschaft von Jod zu dem damit verbundenen Radical vermindert, die Möglichkeit einer Addition begünstigen; hiermit im Zusammenhang ist

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. 171, 32; 175, 88.

[2]) Tscherniak, das. 180, 158.

[3]) Offenbar sind diese Resultate mit den Versuchen von Wislicenus (Ann. Chem. 212, 239) über die Reactionsfähigkeit der Alkyljodide in Uebereinstimmung.

wohl die Thatsache, dass man in Chloressigsäure und Bromnitromethan das Halogen mittelst Kaliumnitrits durch die Nitrogruppe ersetzen kann, da hier die Umsetzung zum Theil durch Addition an Stickstoff vor sich geht.

Die Discussion über die Bildung von Alkylnitrilen und Isonitrilen wäre nur eine Wiederholung der soeben erörterten Verhältnisse bei den Nitriten und Nitrokörpern, bedarf deshalb keiner weiteren Erläuterung.

In obigen Betrachtungen ist häufig die Rede gewesen von dem Einfluss, welchen negative oder positive Radicale auf die Eigenschaften organischer Verbindungen ausüben, und ich möchte noch einige andere Reactionen von diesem Standpunkt aus erörtern, da nicht allein eine grosse Anzahl von Regelmässigkeiten dadurch erklärt werden, sondern solche Betrachtungen auch als Wegweiser zu organischen Untersuchungen dienen können. Der positiv-negative Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff ist offenbar nicht erheblich, und dies ist wohl der Grund, dass schon geringe Veränderungen in der Constitution organischer Verbindungen die Eigenschaften derselben so wesentlich beeinflussen. Der in Anwendung kommende Satz ist: Wenn in einer organischen Verbindung der Fettreihe ein Wasserstoffatom durch ein relativ negatives organisches Radical ersetzt wird, so ist die neue Verbindung dadurch relativ negativ im Vergleich zu ihrem früheren Zustand, und zwar erstreckt sich dieser Einfluss vorwiegend auf das direct mit der negativen Gruppe verbundene Radical und in untergeordneter Weise auf die anderen Radicale, wobei der Einfluss mit der Entfernung derselben abnimmt. Durch die eingeführte negative Gruppe wird die Negativität des damit verbundenen Kohlenstoffs verhältnissmässig weniger erhöht, als die Positivität der mit diesem Kohlenstoff verbundenen relativ positiven Atome vermindert wird, während die Negativität der verbundenen relativ negativen Atome verhältnissmässig geringer wird als die Negativität des Kohlenstoffs. Der Grad dieser Aenderungen steht in directem Verhältniss zu der Positivität und Negativität des betreffenden Atoms, aber unter keinen Umständen kann der positiv-negative

Gegensatz der ursprünglichen Atome dadurch völlig aufgehoben oder umgekehrt werden. Es findet gerade die entgegengesetzte Aenderung statt, wenn ein relativ negatives Radical durch ein Atom Wasserstoff oder ein Wasserstoffatom durch ein relativ positives organisches Radical ersetzt wird.

Ersetzt man einen Wasserstoff des Methyljodids durch die relativ negative Gruppe Carboxyl, so wird die Negativität des Methylkohlenstoffs verhältmässig weniger erhöht als sich die Positivität der Methylwasserstoffe vermindert, daher ist der Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff in der Jodessigsäure ein geringerer als in Jodmethyl, mit anderen Worten, Wasserstoff ist in der letzten Verbindung relativ fester an Kohlenstoff gebunden als in der ersten. Dasselbe Verhältniss findet zwischen Kohlenstoff und Jod statt, da hier die Negativität des Jods verhältnissmässig weniger erhöht wird als die Negativität des Kohlenstoffs, wodurch abermals eine Annäherung des positiv-negativen Gegensatzes bewirkt wird. Wenn man nun in Jodessigsäure die relativ negative Gruppe Carboxyl durch ein relativ positives Atom Wasserstoff ersetzt, so findet die entgegengesetzte Wirkung statt, wodurch der positiv-negative Gegensatz oder die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Jod erhöht wird. Aus diesem Beispiel lässt sich die praktische Regel herleiten, dass durch Einführung einer relativ negativen organischen Gruppe an Stelle eines Wasserstoffs die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu anderen Atomen vermindert, und umgekehrt durch Einführung eines relativ positiven organischen Radicals an Stelle eines Wasserstoffs die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu den damit verbundenen Atomen vermehrt wird.

Wenn man ein At. Wasserstoff des Methyljodids durch Methyl ersetzt, so wird nach voriger Regel die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Jod erhöht, daher ist Jodäthyl weniger reactionsfähig als Methyljodid. Das gleiche findet statt, wenn ein At. Wasserstoff des Aethyljodids durch Methyl ersetzt wird, aber hier sind zwei Fälle möglich. Findet die Ersetzung in dem Methyl statt, so ist offenbar die relative

Erhöhung der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Jod dieselbe, als wenn die Einführung in CH_2J stattfindet, aber die absolute Erhöhung ist viel stärker im letzten Fall als im zweiten, da die positive Gruppe direct auf die Verwandtschaften von Kohlenstoff und Jod einwirkt. Aus diesem Grunde muss das secundäre Propyljodid weniger reactionsfähig sein als das primäre Jodid, und wiederum das tertiäre Butyljodid weniger als die primären und secundären Butyljodide. Es sind dies Regelmässigkeiten, die mit der von Wislicenus ermittelten relativen Reactionsfähigkeit der Alkylhaloide vollkommen übereinstimmen. Ausnahmen von dieser Regel können aber entstehen, wenn die Verbindung Atome enthält, die in der γ- und δ-Stellung zu einander stehen, da solche Atome einen weit stärkeren gegenseitigen Einfluss auf einander ausüben, als ihnen nach unseren jetzigen Constitutionsformeln zukommen sollte. Es zeigen z. B. im Oktyljodid die in der γ- und δ-Stellung gegen das Halogen befindlichen Wasserstoffe eine grössere Anziehung zu demselben, als ihnen ihrer Stellung nach zukommen sollte, wodurch die Verwandtschaft des Jods zu dem damit verbundenen Kohlenstoff abgeschwächt wird. Es wird hierdurch die Thatsache erklärt, dass das Oktyljodid bedeutend reactionsfähiger ist, als es nach obiger Regel sein sollte.[2]) Aber selbstverständlich folgen diese Ausnahmen einer noch aufzustellenden Regel.

Wendet man den Satz an, um den relativ positiven Zustand der ungesättigten Kohlenstoffe des Propylens zu ermitteln, so ergiebt sich, dass der Methinkohlenstoff mehr durch positive Gruppen beeinflusst wird, als der Methylenkohlenstoff, und deshalb relativ am positivsten sein muss. Hierdurch wird die Bildung von Isopropyljodid bei der Addition von Jodwasserstoff zu Propylen erklärt, da der relativ positive Kohlenstoff sich des Halogens des Jodwasserstoffs bemächtigen wird. Man kann aber in irgend einer ungesättigten organischen Verbindung die Stelle voraussagen, die der negativste Theil des sich addirenden Agens ein-

[1]) Ann. Chem. 212, 239.
[2]) Guthzeit, das. 204, 1.

nehmen wird, da er mit dem nach elektrochemischen Principien ermittelten positivsten ungesättigten Kohlenstoff sich verbinden wird. Die Regel umschliesst die Markonikoff'sche Regel der Addition von Haloidsäuren zu Kohlenwasserstoffen und die Henry'sche über die Addition von unterchloriger Säure zu denselben, ist aber weit umfassender und zugleich bei den ungesättigten Säuren[1]) gültig, während die angeführten Regeln auf diese Klasse von Verbindungen nicht anwendbar sind. Aber der „positiv-negative Satz" gewährt nicht allein ein Mittel, um den Ort des eintretenden Reagenzes zu bestimmen, sondern auch die relative Leichtigkeit der Addition bei analogen Verbindungen aufzufinden. So muss z. B. das Propylen sich leichter mit Schwefelsäure verbinden als das Aethylen, da der Methinkohlenstoff relativ positiver ist, als die Methylenkohlenstoffe des Aethylens, und noch leichter muss sich das Isobutylen verbinden; in diesen Fällen sind die Versuche bekanntlich der Theorie vorausgegangen.[2]) Im Allgemeinen kann man sagen, dass in ähnlichen ungesättigten Körpergruppen die Addition desto leichter vor sich gehen wird, je positiver der ungesättigte Kohlenstoff ist. Ferner lässt sich die relative Leichtigkeit der Abspaltung von Haloidwasserstoff aus organischen Substanzen ermitteln; es muss aber bemerkt werden, dass solche Zersetzung von der Reactionsfähigkeit des sich abspaltenden

[1]) Die Angabe von Hemilian (Ann. Chem. 174, 324), dass hauptsäch die α-Jodbuttersäure bei der Addition von Jodwasserstoffsäure zu der festen Crotonsäure entsteht, ist ein Irrthum. Es soll darüber, sowie über die Addition von Haloidwasserstoffsäuren zu der Allocrotonsäure in nächster Zeit berichtet werden.

[2]) Sehr interessant ist das Verhalten von $CH_3-CH_2>C-CH_2$ und $CH_3>C-CH-CH_3$ gegen gut abgekühlte, mässig concentrirte Schwefelsäure. Ermittelt man den relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff, so ergiebt sich, dass er in der ersten Verbindung vorhanden ist, da hier Methyl durch einen relativ positiven Kohlenstoff wirkt. In der That hat man eine Methode zur Trennung der Isomeren in dem Verhalten derselben gegen Schwefelsäure aufgefunden, da unter diesen Verhältnissen nur die erste Verbindung sich mit Schwefelsäure vereinigt.

Wasserstoffs abhängt und nicht von der Festigkeit des Halogens. Ermittelt man die Reactionsfähigkeit der Methylwasserstoffe des Aethyljodids und der Methylenwasserstoffe des Propyljodids nach dem positiv-negativen Satz, so ergiebt sich, dass die Methylwasserstoffe reactionsfähiger sind, daher wird die Jodwasserstoffsäure sich leichter aus dem Aethyljodid abspalten, als aus dem Propyljodid, und noch leichter wird dies bei der β-Jodpropionsäure stattfinden.

Die Einwirkung von Chlor auf die Alkane ist leider nur wenig untersucht, aber in Uebereinstimmung mit jenem Satze bildet sich normales Propylchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Propan, da die Methylwasserstoffe weniger fest an Kohlenstoff gebunden sein sollten, als die Methylenwasserstoffe. Dagegen entsteht tertiäres Butylchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylmethan, während nach dem „positiv-negativen Satz" das Chlor in Methyl eintreten sollte. Es ist dies wohl ein Fall, wo die Verwandtschaft von Chlor zu Wasserstoff die Oberhand über die Lockerung der Elemente gewinnt, und offenbar ist der Methinwasserstoff des Trimethylmethans relativ bedeutend positiver, als die Methylwasserstoffe.

Was die Alkohole anlangt, so sollten die Metallderivate des Aethylalkohols beständiger sein, als die des normalen Propylalkohols, da Propyl positiver ist als Aethyl, und noch unbeständiger sollte das Derivat des Isopropylalkohols sein. Leider sind über diesen Gegenstand nur wenige Versuche bekannt; aber dass solche Verschiedenheiten möglich sind, zeigen die Versuche von Destrem[1]) und Menschutkin[2]), wonach die primären Alkohole mit Baryt sich verbinden, während den tertiären diese Eigenschaft nicht zukommt. In dem tertiären Alkohol muss aber der Hydroxylwasserstoff relativ weniger negativ sein als in dem secundären derselben Reihe. Die Thatsache, dass nur die primären Alkohole sich mit Schwefelsäure verbinden, steht auch hiermit im Zusammenhang. Die relativ grössere Beständigkeit von pri-

[1]) Ann. Chim. [5] 27, 7.
[2]) Beilstein, 2. Aufl. 1, 232.

mären Alkoholen, secundären und tertiären gegenüber, lässt sich leicht erklären. Ermittelt man die relative Festigkeit der Methylenwasserstoffe des normalen Propylalkohols und der Methylwasserstoffe des secundären Propylalkohols, so ergiebt sich, dass die Methylwasserstoffe am wenigsten fest an Kohlenstoff gebunden sind; daher wird Wasser leichter abgespalten aus dem secundären als aus dem primären Alkohol.[1]) Aber auch unter den primären Alkoholen wird man gewiss Regelmässigkeiten auffinden; es sollte z. B. Wasser leichter aus dem Aethyl- als aus dem primären Propylalkohol austreten, und weit leichter aus der β-Hydroxypropionsäure.

Durch Einführung von Methyl in Essigsäure an Stelle von einem Methylwasserstoff muss die relative Festigkeit von Wasserstoff zu Kohlenstoff vermehrt werden, daher die Methylwasserstoffe der Essigsäure relativ reactionsfähiger sein sollten, als die Methylenwasserstoffe der Propionsäure. Hiermit ist scheinbar die Untersuchung von Hell und Urech in Widerspruch, wonach die Propionsäure gegen Brom eine grössere Substitutionsgeschwindigkeit zeigt als die Essigsäure. Es ist aber schon mehrmals darauf hingewiesen worden, dass die Resultate der Einwirkung von Halogenen auf organische Verbindungen kein Maas abgeben für die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu Kohlenstoff, da mit der Verminderung derselben gleichzeitig die Verwandtschaft des Halogens zu dem Wasserstoff abnimmt. Ferner ist ersichtlich, dass das Resultat auch von den Bedingungen des Versuches abhängig sein muss, da in der Wärme die Verwandtschaft von Chlor zu Wasserstoff stark zunehmen muss, während vergleichsweise die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff sich relativ wenig verändern wird. In diesen Verhältnissen liegt wohl der Grund, dass schon geringe Veränderungen in der Anstellung des Versuches wesentlich verschiedene Resultate veranlassen, wie z. B. die Einwirkung von Chlor und Chlorjod auf Propylchlorid. Dagegen scheint das Verhalten von Reagentien, bei deren Ein-

[1]) Eine Ausnahme von dem Satz ist die grössere Unbeständigkeit des tertiären Butylalkohols dem Isobutylalkohol gegenüber.

wirkung weniger starke Affinitäten in Betracht kommen und die Wärme weniger von Einfluss ist, entschiedene Resultate zu liefern, um die relative Reactionsfähigkeit zu ermitteln. Eine solche Reaction ist die Einwirkung von Aldehyden auf die Anhydride, und in dem Falle scheinen die Methylwasserstoffe des Essigsäureanhydrids reactionsfähiger als die Methylenwasserstoffe des Propionsäureanhydrids, da nach Perkin bei der Anwendung des letzten Körpers die Condensation mit Salicylaldehyd träger ist, als wenn man das Essigsäureanhydrid anwendet.

Während bei der Einwirkung von Halogenen auf Säuren die relative Positivität des Wasserstoffs eine bedeutendere Rolle spielt, als die Lockerung seiner Verwandtschaft zu Kohlenstoff, scheint ihre Einwirkung auf die Fettsäuren in Betreff der Stelle, welche sie dann einnehmen, ein Maass für die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu liefern. Ermittelt man nach dem „positiv-negativen Satze" in Propionsäure die zu Kohlenstoff relative Verwandtschaft der Methyl- und Methylenwasserstoffe, so ergiebt sich, dass die letztere bedeutend geringer ist als die erstere, und, da Carboxyl sicherlich relativ weit negativer ist im Vergleich zu Wasserstoff als Methyl positiver ist, muss dieser relative Unterschied grösser sein, als die Verschiedenheit der Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen der Essig- und der Propionsäure. In der That geht das Halogen an die Stelle des lockersten Wasserstoffs einer Fettsäure, aber selbst hier kann die Temperatur eine Rolle spielen, da nach Erlenmeyer[1]) bei höheren Temperaturen die relative Menge der gebildeten β-Halogensäuren steigt.[2]) Noch bestimmter ergiebt sich die relative Festigkeit der Wasserstoffe in Fett-

---

[1]) Ber. 1881, 1818.

[2]) Allerdings kann die Bildung der β-Säuren dadurch veranlasst werden, dass Halogenwasserstoff aus α-Säure abgespaltet wird, um sich mit der ungesättigten Säure zu verbinden, wobei das Halogen in die β-Stelle treten muss. Diese Annahme, die Ueberführung von normalem Propyljodid in das secundäre sei eine analoge Erscheinung, erklärt, warum die β-Säuren im grösseren Verhältniss bei höherer Temperatur sich bilden.

säuren bei solchen Reactionen, wobei der Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, also bei Condensationen oder Polymerisationen, wo es stets der relativ lockerste Wasserstoff ist, der an der Reaction theilnimmt. Während aber die erweiterte Markownikoff'sche Regel nur bei einbasischen Säuren ein Mittel bietet, zu erkennen, welcher Wasserstoff an der Reaction theilnimmt, kann man dies mittelst obigen Satzes bei jeder nicht substituirten Fettsäure ermitteln, da man nur den relativ lockersten Wasserstoff zu berechnen hat. So sollte z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Brenzweinsäure der Methylenwasserstoff der Säure sich mit dem Sauerstoff verbinden, und die Versuche von Fittig und Penfield haben in der That dieses Verhältniss sehr wahrscheinlich gemacht. Dagegen würde bei der Einwirkung des Broms wahrscheinlich die Positivität des Wasserstoffs die entscheidende Rolle spielen, daher der Methinwasserstoff ersetzt wird.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die nach jener Regel ermittelte relative Acidität der Fettsäuren mit dem von Ostwald gefundenen Resultate übereinstimmt. Je stärker negativ der Kohlenstoff ist, mit dem das Carboxyl verbunden ist, desto relativ stärker muss die Säure sein. Auch die Untersuchungen von Menschutkin sind mit dem Satz im Zusammenhang zu bringen. Offenbar hängt die Anfangsgeschwindigkeit von der Reactionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs ab; und zwar je reactionsfähiger er ist, desto grösser sollte die Anfangsgeschwindigkeit sein. Demnach sollte unter den primären Alkoholen dem Methylalkohol die grösste Anfangsgeschwindigkeit zukommen, und diese Grösse sollte mit relativer Negativität des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs zunehmen. Auf der andern Seite muss der Grenzwerth der Esterbildung von der Beständigkeit des gebildeten Esters gegen Wasser abhängig sein, daher, je negativer der Kohlenstoff ist, desto kleiner der relative Grenzwerth sein muss. Demnach sollte dem Propylalkohol ein grösserer Grenzwerth zukommen, als dem Aethylalkohol. Die tertiären Alkohole sollten einen noch relativ grösseren Grenzwerth aufweisen, aber die leichte Zerspaltung

dieser Klasse von Alkoholen in Kohlenwasserstoffe und Wasser macht die Bestimmung des wahren Grenzwerthes derselben unmöglich, und auch der Grenzwerth der secundären Alkohole wird wohl dadurch etwas herabgedrückt. Bei den Säuren gleicher Constitution sollte die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht abnehmen, da die relative Negativität des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs dadurch geringer wird, dagegen sollte der Grenzwerth zunehmen, da das Alkyloxyl mit zunehmendem Molekulargewicht relativ fester an den Kohlenstoff gebunden sein muss.

Der „negativ positive Satz“ könnte noch leicht auf viele andere organische Reactionen angewendet werden, in jedem Fall aber muss die Möglichkeit des störenden Einflusses der abweichenden Verwandtschaften von Atomen, die in der γ- und δ-Stellung zueinander stehen, in Betracht gezogen werden. Die angeführten Beispiele dürften aber genügen, um zu zeigen, dass der Satz geeignet ist, eine grosse Anzahl Reactionen und die relativen Eigenschaften von Körperklassen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, und ferner, dass er bei organischen Untersuchungen von Nutzen sein dürfte.

Tufts College, Mass. U. S. A., April 1888.

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Dritte Abhandlung.

Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Allylen.

In meiner früheren Arbeit[1]) über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene ist festgestellt worden, dass letztere sich dabei, je nach der Struktur des Alkylradicals, in bisubstituirte Acetylene oder in unsymmetrisch-bisubstituirte Allene isomerisiren.

Zur Erklärung des Verlaufes dieser Isomerisation ist von mir ein Schema vorgeschlagen worden, nach welchem die Umwandlung in Folge einer unter dem Einfluss von weingeistigem Alkali stattfindenden Addition eines oder zweier Alkoholmoleküle und des darauf folgenden Zerfalles der entstandenen tertiären gemischten Aether unter Abscheidung von Alkoholmolekülen in anderer Weise, als dieselben addirt waren, vor sich gehen muss. Der allgemeine Gang der Umwandlung war durch folgende Gleichungen erläutert worden:

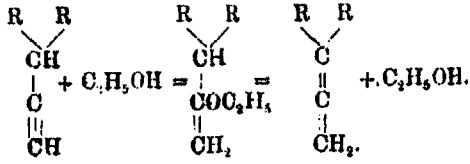
a) für monosubstituirte Acetylene, ein primäres Alkylradical enthaltend:

1. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

2. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \vdots \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

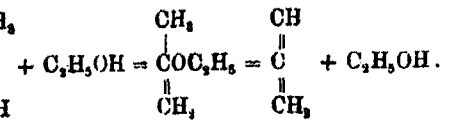
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

b) für monosubstituirte Acetylene, ein secundäres Radical enthaltend:



Dieses Schema ist an Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und tertiärem Butylacetylen geprüft worden; die entsprechenden Schlussfolgerungen wurden bestätigt. Zur endgültigen Begründung der gegebenen Erklärung fehlte es noch an der Untersuchung der Zwischenprodukte, welche bei keinem von den untersuchten Acetylenkohlenwasserstoffen constatirt werden konnten.

Nachdem das Verhalten monosubstituirter Acetylene unter dem Einfluss von Wärme zu weingeistigem Alkali in Zusammenhange mit ihrer Struktur auf diese Weise festgestellt war, erschien es von Interesse, das Verhalten zu diesem Reagens auch beim Allylen, dem ersten Gliede der Reihe der monosubstituirten Acetylene, zu untersuchen, da auf Grund des Schemas zu erwarten war, dass als Endprodukt der Umwandlung in diesem Falle das Allen auftreten würde, ein in theoretischer Hinsicht interessanter und beinahe gar nicht untersuchter Kohlenwasserstoff. Die Umwandlung müsste sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Das Allylen wurde zu dieser Untersuchung aus Propylenbromid mit alkoholischem Aetzkali auf dem Wasserbade in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben bereitet. Der dabei entweichende Kohlenwasserstoff wurde zur Absorption in absoluten, durch Schneewasser gekühlten Alkohol geleitet, die erhaltene alkoholische Kohlenwasserstofflösung mit festem Aetzkali (in Stangen) in Röhren eingeschmolzen und 12 Stunden auf 170°—180° erhitzt. Beim Oeffnen der

Röhren nach dem Erhitzen war ein ziemlich starker Druck zu bemerken; das entweichende Gas war unverändertes Allylen.

Nach Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser sammelte sich an der Oberfläche der alkalischen Lösung eine Oelschicht; der Gesammtinhalt der Röhren wurde in einen Kolben umgefüllt, die Oelschicht im Wasserbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen. Ein geringer Theil ging zwischen 45° und 62° über, hatte den Geruch des Allylens und gab mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen für monosubstituirte Acetylene charakterischen Niederschlag. Der übrige Theil des Reactionsproduktes siedete ohne Rückstand bei 62°—63°.

Das erhaltene Produkt war eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit einem charakteristischen ätherartigen Geruch. Das specifische Gewicht war:

bei 20°	0,769
„ 0°	0,790

Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,1592 Grm. Substanz gaben 0,4056 Grm. Kohlensäure u. 0,1625 Grm. Wasser, oder in Procenten: C = 69,48 %, H = 11,33 %, entsprechend der Formel $C_5H_{10}O$, nach welcher C = 69,76 %, H = 11,62 %.

Die Dampfdichte dieser bei 62°—63° siedenden Substanz wurde im Apparat von V. Meyer, geändert von D. Konowalow[1]), bestimmt.

Substanz	0,1236 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	33,6 Ccm.
Barometerhöhe	770 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	14°
Temperatur des Wasserbades	24°.

Gefunden = 43,9, berechnet für die Formel $C_5H_{10}O$ = 43.

Auf Grund der angeführten analytischen Daten und der Bildungsweise muss dieses Produkt als ein ungesättigter, gemischter Aether von der Formel $C_3H_5OC_2H_5$ angesehen werden.[2])

[1]) Ber. 18, 2810.

[2]) Dasselbe Produkt wird direct aus Propylenbromid und weingeistigem Alkali erhalten, wenn die Reaction in zugeschmolzenen Röhren bei 170°—180° verläuft. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle etwa 70 % der theoretischen Menge.

Der Siedepunkt der Substanz (62°—63°) stimmt mit dem Siedepunkte 62,5°, der nach Berthelot und Luca[1]) dem Aethylallyläther zukommt, überein; andererseits aber war hier auf Grund des oben angegebenen Schemas die Bildung eines gemischten tertiären Aethers zu erwarten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{array}.$$

Um zwischen beiden genannten Strukturformeln des Aethers zu entscheiden und zugleich den Vorgang der Reaction zu erklären, wurde eine vergleichende Untersuchung der Reactionen der erhaltenen Substanz und des Aethylallyläthers angestellt. Für letzteren ist sein Verhalten zu einer concentrirten Jodwasserstofflösung und zu 2procent. Schwefelsäure bekannt: nach Oppenheim[2]) wird der Aether durch concentrirte Jodwasserstofflösung in Jodäthyl und Jodallyl zersetzt, und nach Eltekow[3]) zersetzt er sich beim Erhitzen auf 170° mit 2procent. Schwefelsäure hauptsächlich in Aethylalkohol und Allylalkohol.

Das Verhalten des aus Allylen erhaltenen Aethers zu den genannten Reagentien erwies sich als vollkommen verschieden. Von concentrirter Jodwasserstofflösung wird er vollständig verharzt[4]), während 2procentige Schwefelsäure ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; die Zersetzung geht rasch vor sich, unter starker Wärmeentwicklung und Condensation eines grossen Theiles der Zersetzungsprodukte. In Folge dessen ist es besser, statt 2procent. Schwefelsäure eine 1procent. Schwefelsäurelösung anzuwenden und die Reaction unter Abkühlung mittelst Schneewassers vorzunehmen. Unter diesen Umständen geht die Zersetzung rasch und vollständig vor sich, aller Aether geht in Lösung über und Condensationsprodukte sind nicht zu beobachten.

[1]) Ann. Chim. [3] 48, 292.
[2]) Z. Chem. 1866, S. 573.
[3]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 9, 362.
[4]) Ebenso wirken Brom und Jod ein.

Die saure, die Zersetzungsprodukte des Aethers enthaltende Lösung wurde mit Pottasche übersättigt, die abgeschiedene Oelschicht im Wasserbade abdestillirt, getrocknet und fractionirt. Die Destillation fing bei 65° an und endigte bei 80°. Fractionen mit dem Siedepunkt von 90°, welche die Anwesenheit von Allylalkohol andeuten würden, waren nicht vorhanden. Das bei 65°—80° siedende Destillat hatte einen ganz deutlichen Acetongeruch und eine Probe davon gab mit Natriumbisulfit den für Ketone charakteristischen krystallinischen Niederschlag.

Um das Aceton abzuscheiden, wurde die ganze Menge des destillirten Reactionsproduktes mit Natriumbisulfit behandelt, die erhaltene krystallinische Verbindung mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt, das Filtrat gesondert untersucht, die Krystalle aber zwischen Fliesspapier und nachher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und mit Sodalösung behandelt. Das abgeschiedene Produkt war reines Aceton und siedete bei 57,5°. Aus dem Filtrate wurde in gewöhnlicher Weise Aethylalkohol abgeschieden; er destillirte zum grössten Theil zwischen 76° und 79° über.

Die Fähigkeit des untersuchten Aethers, unter Einwirkung einer 1procent. Schwefelsäurelösung sich in Aceton und Aethylalkohol zu spalten, unterscheidet ihn folglich ganz scharf vom primären Aethylallyläther, und wenn man andererseits den Umstand berücksichtigt, dass secundäre ungesättigte gemischte Aether, Aethylisocrotyläther[1]) und Aethylvaeryläther[2]) nach Eltekow unter denselben Bedingungen die entsprechenden Aldehyde bilden, so ist man genöthigt, den fraglichen Aether als einen tertiären anzusehen und seine Bildung aus Allylen durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

auszudrücken.

Wenn man nun das eben besprochene Verhalten des Allylens zu weingeistigem Alkali mit demjenigen anderer,

[1]) Ber. 10, 1902. [2]) Das. S. 706.

früher untersuchter monosubstituirter Acetylene vergleicht, so ist es nicht schwer zu bemerken, dass im Sinne des Schemas, welches der Vorstellung vom Verlaufe der Umwandlungen zu Grunde gelegt war, die Reaction beim Allylen in der Phase stehen bleibt, welche zu constatiren bei anderen complicirter zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen nicht gelungen war. Der aus Allylen unter Einwirkung von weingeistigem Alkali entstehende Aethylisopropenyläther ist bei 170°—180° noch vollkommen beständig, während die entsprechenden Aether anderer monosubstituirter Acetylene wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schon bei 130°—140°, der niedrigsten Temperatur, bei der die Reaction zwischen monosubstituirten Acetylenkohlenwasserstoffen und weingeistigem Alkali vor sich geht, nicht zu erhalten sind.

Die Synthese des Aethylisopropenyläthers ist kennzeichnend für die Fähigkeit monosubstituirter Acetylenkohlenwasserstoffe, unter Einfluss von weingeistigem Alkali die Elemente von Alkohol zu addiren, und indem sie die Lücke ausfüllt, welche bei anderen Kohlenwasserstoffen gelassen werden musste, giebt sie das Recht anzunehmen, dass das Schema, welches der Erklärung der Reaction zwischen monosubstituirten Acetylenkohlenwasserstoffen und weingeistigem Alkali zu Grunde gelegt war, das thatsächliche Bild des Vorganges bei der Umwandlung ist.

Die Frage, inwieweit der von mir erhaltene Aethylisopropenyläther constant ist und ob er überhaupt, gleich seinen Homologen, fähig ist, sich in Alkohol und den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Allen, zu spalten, lasse ich bis auf weiteres offen und hoffe, in einer meiner nächsten Mittheilungen darauf zurückzukommen.

St. Petersburg, im Juni 1888.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'... ORSAY

Fig. 2.
(Schnitt n. a-a.)



Fig. 3.
(1/4 n. Gr.)

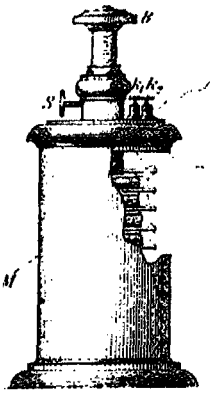
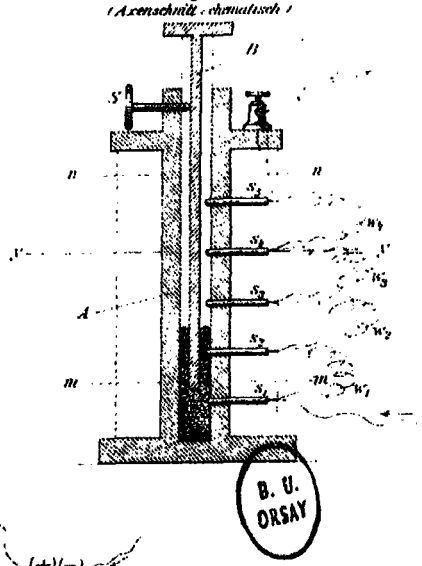


Fig. 1.
(Axenschnitt, schematisch.)



B. U. ORSAY

Fig. 4.
(1/4 n. Gr.)

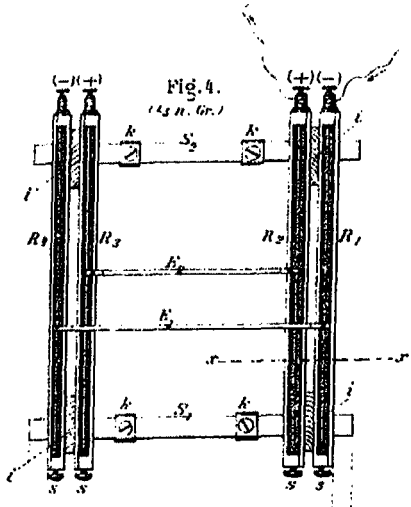


Fig. 7.
(Schnitt n. a-a.)

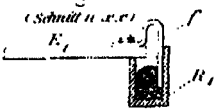




Fig. 5.

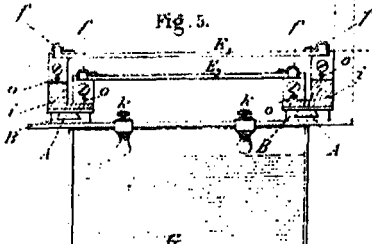


Fig. 6.

