JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDVIERZIGSTER BAND.



LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 38.



LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

INHALT

des achtunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(10. Juli 1888.)

Seite

A. Michael u. H. Pendleton: Zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe 1

A. Michael: Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ 6

W. Pfitzinger: Ueber das α-γ-Dimethyl-p-Toluchinolin . 40

F. Knapp: Ultramarinblau auf nassem Wege (Fortsetzung) 48

Zweites Heft.

(1. August 1888.)

E. Drechsel: Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen 65

Derselbe: Zur Elektrolyse mit Wechselströmen 75

G. Krüss u. F. W. Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen 77

G. Neumann: Apparate zur quantitativen chemischen Analyse 85

E. Hotter: Ueber die Phenacetursäure und ihre Derivate 97

P. Georgievič: Zur Kenntniss der Borsäure 118

Drittes viertes und fünftes Heft.

(12. September 1888.)

A. Jentzsch: Ueber Chrysoïdin- und Amidophenylen-Harnstoff 121
A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Naphtoësäuren . . 139
O. Widmann: Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten 185
G. Gustavson u. N. Demjanoff: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Allens 201
Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
XI. Ad. Claus u. O. Putensen: Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze 208
XII. Ad. Claus u. E. Föhlisch: Ueber (1. 2. 3. 4.) Duryl-Methyl-Keton und einige Derivate desselben 230
R. Fresenius: Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin 236

Sechstes und siebentes Heft.

(13. October 1888.)

A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Naphtoësäuren (Schluss) 241
O. W. Abenius u. O. Widman: Ueber die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur . . 285
Dieselben: Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins 296
Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
XIII. Ad. Claus u. St. Wyndham: Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure 313
XIV. Ad. Claus u. U. A. Jackson: Zur Kenntniss des Orthokresols 321
Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen. Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.
I. E. von Meyer: Dimolekulares Cyanäthyl: $C_8H_{10}N_2$ 337
R. Holzwart: Ueber dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$ (vorläufige Mittheilung) 343

Achtes und neuntes Heft.

(14. November 1888.)

Seite

C. W. Blomstrand: **Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen** 345

I. Platinverbindungen des Methylsulfids von C. W. Blomstrand 352

II. Platinverbindungen des Methylsulfids von C. Enebuske 358

P. Klason: Ueber Persulfocyansäure und Di-Thiocyansäuren 366

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XV. Ad. Claus u. G. N. Vis: Zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline 387

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe** 394

I. Th. Curtius: Ueber Diazoessigsäure und ihre Derivate 396

Zehntes Heft.

(4. December 1888.)

C. Barfoed: **Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak.**

I. Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze 441

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.**

II. Abhandlung. Th. Curtius u. F. Koch: Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure und ihre Derivate 472

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVI. Ad. Claus u. Alb. Edinger: Zur Kenntniss des Isochinolins 491

Elftes Heft.

(24. December 1888.)

C. W. Blomstrand: **Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen** 497

III. Platinsulfinverbindungen des Propyls und Isopropyls von Carl Rudelius 497

Seite
IV. Sulfinverbindungen des Butyls, Isobutyls und Benzyls von Hjalmar Löndahl 512
Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.** III. Abhandlung. Th. Curtius u. J. Lang: Ueber Triazo-Verbindungen 531
C. Rammmelsberg: Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen 558
R. Schneider: Ueber die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies 569
W. Pfitzinger: Chinolinderivate aus Isatinsäure . . . 582
E. von Meyer: Notiz über eine neue Bildungsweise von Kyanäthin und ähnlichen Basen 584
Register 585
Berichtigungen 596



UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES · ORSAY

Zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe;

von

A. Michael und **H. Pendleton.**

Von den zwei α-Bromkrotonsäuren lässt sich die αλ-α-Säure fast in der berechneten Menge durch Einwirkung von Alkalien auf αβ-Dibrombuttersäure gewinnen, dagegen erhält man aus der α-Dibrombuttersäure nur eine geringe Ausbeute an der bei 106° schmelzenden α-Bromkrotonsäure [1]). Es war nun von Interesse, eine Methode aufzufinden, welche die bei 106° schmelzende Säure in reichlicherer Menge liefern würde; man erreicht dieses Ziel einfach durch 15 stündiges Erhitzen der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure in einem zugeschmolzener Rohr auf 130°—140°, wobei die Umlagerung quantitativ vor sich geht.

Das Verhalten der beiden α-Bromkrotonsäuren gegen Brom wurde schon früher untersucht, aber wegen Mangels an der bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure konnte nicht direct bewiesen werden, ob die entstandenen Tribrombuttersäuren identisch waren. Da man nun die bei 106° schmelzende Bromkrotonsäure sehr leicht erhalten kann, so haben wir diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt, und finden, dass die nämliche Tribrombuttersäure aus der α- und Allo-α-Bromkrotonsäure entsteht. Die Addition wurde in Schwefelkohlenstofflösung vorgenommen, wobei die theoretische Ausbeute erhalten wird. Diese α-β-Tribrombuttersäure bildet glänzende Prismen, welche bei 115,5°—116° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol,

[1]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 15; Erlenmeyer u. Müller, Ber. 1882, 49.

wenig in kaltem Wasser und Ligroïn, mässig löslich in dem letzten Lösungsmittel, wenn es heiss ist. Die Säure spaltet leicht Bromwasserstoff ab; man erhält aber das Baryumsalz derselben durch Schütteln der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat als krystallinische Masse, die leicht in Wasser löslich ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält. Behandelt man die aus beiden Bromkrotonsäuren dargestellte Tribrombuttersäure in der Kälte mit alkoholischem Kali, so wird Bromwasserstoff abgespalten, so dass eine $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure entsteht. Diese Säure schmilzt bei 94° und bildet lange, farblose, prismatische Nadeln; sie ist identisch mit der von Pinner[1]) durch Addition von Brom zu Tetrolsäure dargestellten Dibromkrotonsäure. Allerdings giebt Pinner für seine Säure den Schmelzpunkt 95°—97° an, aber wir haben seine Versuche wiederholt, und haben uns von der Identität der Säuren überzeugt. Diese $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure bildet schief abgestumpfte Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und heissem Ligroïn, wenig in kaltem, sowie in Wasser. Das Kalisalz bildet flache Prismen ohne Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz bildet zugespitzte Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Diese Versuche scheinen uns von Wichtigkeit, da dadurch die α-Stellung des Halogens in den bei 92° und 106° schmelzenden Bromkrotonsäuren zum ersten Mal mit Bestimmtheit nachgewiesen wird. Die Bildung der nämlichen Tribrombuttersäure aus der α- und Allo-α-Bromkrotonsäure, die Ueberführung derselben in die $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure, welche durch Addition von Brom zu Tetrolsäure entsteht, sowie die Thatsache, dass die bei 92° schmelzende Bromkrotonsäure glatt in die bei 106° schmelzende Säure übergeht, kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass diese Säuren α-Derivate der Krotonsäure sind.

Man wäre wohl berechtigt anzunehmen, dass diese Säuren α-Derivate der beiden alloisomeren Krotonsäuren seien, da man aus den β-Chlorsäuren diese Säuren durch Reduction

[1]) Ber. 1881, 1081.

erhält. Sarnow[1]) hat schon nachgewiesen, dass die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure die feste Krotonsäure liefert: man durfte wohl erwarten, dass die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure, die sicherlich das entsprechende Bromprodukt ist, ebenfalls die feste Krotonsäure liefern werde. In der That entsteht aus der bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure durch Reduction mittelst Natriumamalgam die feste Krotonsäure.

Als wir aber die bei 92° schmelzende Bromkrotonsäure auf ähnliche Weise behandelten, erhielten wir auch hier die feste Krotonsäure und zwar in fast theoretischer Ausbeute. Dieses überraschende Resultat könnte vielleicht durch eine vorangehende Abspaltung von Bromwasserstoff und Reduction der entstehenden Tetrolsäure zu der festen Krotonsäure erklärt werden. Wir haben deshalb die Reductionsversuche mehrfach abgeändert und zwar unter Verhältnissen, welche die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure absolut unmöglich machten, und stets erhielten wir das nämliche Resultat. Man hätte ferner meinen können, dass die Bromkrotonsäure zuerst Wasserstoff aufgenommen hätte, und alsdann unter dem Einfluss des Alkalis die feste Krotonsäure entstanden wäre. Aber auch diese Erklärung ist durchaus unhaltbar, da die α-Brombuttersäure, die dabei entstehen sollte, unter den obwaltenden Verhältnissen gar keine Krotonsäure liefert. Es scheint daher keine andere Annahme möglich, als dass die bei 92° und die bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäuren Derivate der festen Krotonsäure sind.

Man weiss, dass bei den α-Bromkrotonsäuren die nämlichen Verhältnisse walten, wie bei den α-Bromzimmtsäuren, und da die bei 120° schmelzende α-Bromzimmtsäure nur sehr schwierig Bromwasserstoff abspaltet, um Phenylpropiolsäure zu liefern, dagegen mit der bei 131° schmelzenden Säure diese Abspaltung sehr leicht vor sich geht, so scheinen analoge Versuche, wie bei den Bromkrotonsäuren, von Interesse.

Erwärmt man die Bromkrotonsäuren mit verdünntem

[1]) Ann. Chem. **164**, 97.

wässrigem Kali auf dem Wasserbade, so finden auch hier die auffallendsten Unterschiede statt; denn die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure spaltet schon nach sehr kurzem Erhitzen die berechnete Menge Bromwasserstoff ab, während in derselben Zeit nur wenig des letzteren aus der bei 92° schmelzenden Säure austritt; sogar nach mehrstündigem Erhitzen erfolgt die Umsetzung nicht vollständig. Bekanntlich finden dieselben Verhältnisse bei den β-Chlorkrotonsäuren statt, indem Chlorwasserstoff am leichtesten aus der höher schmelzenden Säure abgespalten wird. Da die Eliminirung des Halogenwasserstoffs mit der Reactionsfähigkeit des Wasserstoffs in Beziehung steht, und diese letztere, wie es scheint, von der Entfernung des Wasserstoffs von dem Carboxyl abhängt, so ist es wahrscheinlich, dass in der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure der β-Wasserstoff weniger durch das Carboxyl beeinflusst wird, als der β-Wasserstoff der bei 106° schmelzenden alloisomeren Säure.

Die nämlichen Verhältnisse, welche bei den α-Bromkrotonsäuren stattfinden, scheinen wieder bei den α-Chlorkrotonsäuren vorzukommen, aber unsere Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen. So geht z. B. die bei 67° schmelzende α-Chlorkrotonsäure durch 12stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150°—160° glatt in die bei 97° schmelzende alloisomere über: eine Umlagerung, die wohl dem Einfluss der Wärme zuzuschreiben ist, da bei dieser wie bei dem analogen Versuch mit der Bromkrotonsäure kein Halogenwasserstoff gebildet wird. Solche Umlagerungen haben wir auch in anderen Reihen beobachtet; so geht z. B. die Brommaleïnsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Bromfumarsäure über.

Die Reactionen und Bildungsweisen alloisomerer Körper sind diesen Gruppen von Verbindungen eigenthümlich; aus den darüber ausgeführten Untersuchungen können einige Gesetzmässigkeiten abgeleitet werden. Dabei mag hervorgehoben werden, dass diese zum grössten Theil aus Versuchen in der Kroton- und Zimmtsäurereihe folgen, und vielleicht bei der weiteren Verfolgung der Untersuchungen modificirt werden müssen.

1. Wenn zwei ungesättigte Monobromsäuren aus einer $\alpha\beta$-Dibromsäure entstehen, so sind sie alloisomere Körper.[1])

2. Existiren zwei alloisomere α-Halogensäuren, so lässt sich die niedriger schmelzende durch Erhitzen in die höher schmelzende überführen.

3. Die höher schmelzende von zwei alloisomeren Halogensäuren spaltet Halogenwasserstoff leichter ab, als die niedriger schmelzende.

Zu diesen Sätzen lassen sich noch die folgenden, aus bekannten Thatsachen abgeleitete hinzufügen:

4. Die niedriger schmelzende von zwei halogenfreien alloisomeren Säuren geht beim Erhitzen zuerst in die höher schmelzende Säure über.

5. Durch Addition von Brom zu alloisomeren α-Bromsäuren entsteht eine und dieselbe gesättigte Tribromsäure.

Wir gedenken diese Versuche fortzusetzen, und es sind auch entsprechende Versuche mit den alloisomeren Halogenderivaten gesättigter Säuren in Aussicht genommen.

Tufts College. Mass. U. S. A.

---

[1]) Dieser Satz darf vor der Hand noch nicht auf die entsprechenden Chlorsäuren angewandt werden, da scheinbar das Verhalten von Dichlorhydrozimmtsäure gegen Alkalien eine Ausnahme macht. Uebrigens sind die Isomerieverhältnisse der Chlorzimmtsäuren noch nicht bekannt. Wir haben die Untersuchung derselben aufgenommen, und, obwohl sie keineswegs abgeschlossen ist, scheinen folgende Verhältnisse die richtigen. Die von Plöchl aus Chloressigsäure und Benzaldehyd dargestellte Säure ist ein α-Derivat und identisch mit der von Forrer aus Phenylchlormilchsäure erhaltenen Säure. Die von Perkin aus Benzoylessigäther dargestellte Chlorzimmtsäure ist ein β-Derivat und alloisomer mit der Säure, welche durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure erhalten werden kann. Auch die Versuche von Tust sollen wiederholt werden.

Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“;

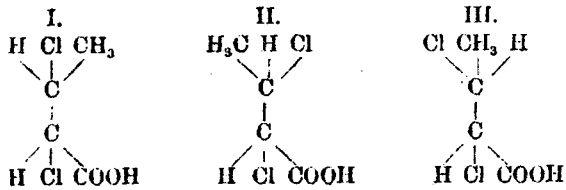
von

A. Michael.

Die oberflächliche Lectüre der im Titel genannten Arbeit[1]) von J. Wislicenus macht den Eindruck, dass man in der That mittelst der van't Hoff'schen Hypothese und der Erweiterungen, welche sie durch Wislicenus erfahren hat, einen Anhaltspunkt zur Ermittelung der räumlichen Lagerung der Atome in organischen Verbindungen gewonnen habe; denn scheinbar hat die grosse, von Wislicenus besprochene Anzahl von Reactionen dadurch eine befriedigende Erklärung gefunden. Der Zweck dieser Kritik ist, nachzuweisen, dass diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache nur eine scheinbare ist, da sie theils von unberechtigten Annahmen, theils von einseitigen Deutungen und von dem Uebersehen einer grossen Anzahl von Thatsachen abhängig ist, bei deren Berücksichtigung häufig gerade das Gegentheil hervorgeht, und für manche Substanzen sogar drei verschiedene Configurationen eine gleiche Berechtigung haben. Zuerst sollen die Isomerieverhältnisse der Krotonsäurereihe betrachtet werden, da sie am genauesten untersucht worden sind.

Behandelt man die durch Addition von Chlor zu fester Krotonsäure entstehende $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure mit Alkalien, so entsteht neben der bei 66.° schmelzenden Allo-α-Chlorkrotonsäure[2]) wenig der bei 97.° schmelzenden α-Chlorkrotonsäure[3]), die daher nach Wislicenus aus der weniger bevorzugten Configuration sich bilden muss:

[1]) Abhandl. der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1887.
[2]) Michael u. Browne Am. Chem. 9, 221 u. 281.
[3]) Wislicenus, Ber. 1887, S. 1095.



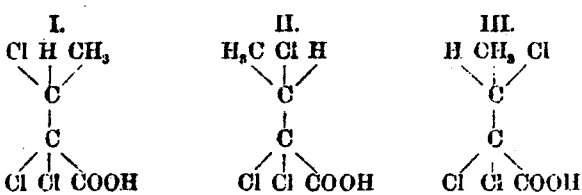
Von diesen drei Configurationen ist offenbar die mit III bezeichnete die bevorzugtere, nach Wislicenus kommt deshalb der Allo-α-Chlorkrotonsäure die Configuration

$$\begin{array}{l} CH_3—C—H \\ \quad\quad\| \\ Cl—C—COOH \end{array}$$

zu; und, da aus I überhaupt keine Chlorkrotonsäure sich bilden kann, so muss die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure aus II entstehen und die Configuration

$$\begin{array}{l} CH_3—C—Cl \\ \quad\quad\| \\ H—C—COOH \end{array}$$

besitzen. Offenbar ist sie daher nicht eine α- sondern eine β-Chlorkrotonsäure, und in der That ist dies die Configuration, die Wislicenus für die β-Chlorallokrotonsäure ermittelt hat, welche deshalb als Nebenprodukt bei der Zersetzung der $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure sich hätte bilden sollen. Aber die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure wird als einziges Produkt auch der Reduction von Trichlorbuttersäure gewonnen, für welche folgende Configurationen möglich sind:

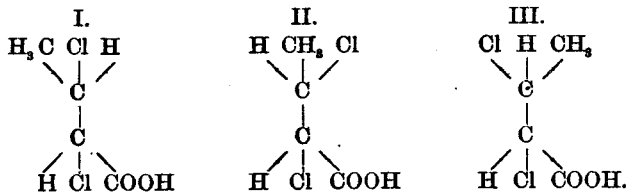


Die α-Chlorkrotonsäure kann aber durch Reduction nur aus I oder II entstehen und von diesen ist jedenfalls die letztere die bevorzugte, da Methyl positiver ist, als Wasserstoff[1]); folglich besitzt die bei 97° schmelzende Chlorkrotonsäure abermals eine andere Configuration und zwar

[1]) Vergl. Wislicenus, S. 66.

diejenige, welche nach Wislicenus[1]) die bei 66° schmelzenden Säure besitzen sollte: $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ | \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$ Die bei 97° schmelzende Säure entsteht aber auf dritte Weise, und zwar als Hauptprodukt der Zersetzung des αβ-Dichlorbuttersäureäthyläthers mit alkoholischem Kali.[2]) Die drei möglichen Configurationen dieses Aethers entsprechen jenen der freien αβ-Dichlorbuttersäure, und diese sind schon oben angeführt. Offenbar ist die mit III bezeichnete Configuration die weitaus begünstigte, daher muss der bei 97° schmelzenden Chlorkrotonsäure auch nach dieser Reaction die Configuration $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ | \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$ zukommen. Die bei 97° schmelzende Säure entsteht endlich nach Wislicenus[3]) als einziges Produkt bei der Zersetzung von αβ-Dichlorbuttersäure mittelst Alkalien:

I. II. III.



Von diesen Configurationen kann die Säure nur aus III sich bilden, und da sie eine α-Säure ist, so kann sie nur die Configuration $\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ | \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$ besitzen, und zwar ist dieses die dritte Configuration, welche dieser Säure zukommen muss.

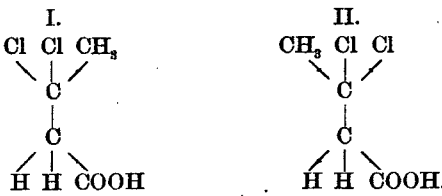
Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther entstehen bekanntlich zwei β-Chlorkrotonsäuren, die nach Wislicenus folgende Configurationen besitzen:

$\begin{matrix} Cl-C-CH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ β-Chlorkrotonsäure

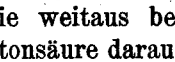
$\begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ β-Chlorallokrotonsäure

[1]) A. a. O. S. 44.
[2]) Michael u. Browne, Am. Chem. J. 9, 285.
[3]) Vergl. Wislicenus, S. 43.

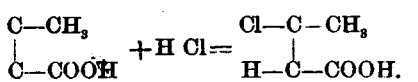
Bei dieser Reaction bildet sich die β-Chlorallokrotonsäure in weit grösserer Menge, als ihre alloisomere[1]) und die beiden Säuren muss man als aus einer β-Dichlorbuttersäure durch Abspaltung von Salzsäure entstanden denken. Demnach sollte nach Wislicenus die β-Chlorallokrotonsäure aus der bevorzugten Configuration der Dichlorbuttersäure entstehen:



Betreffs dieser zwei möglichen Configurationen der Dichlorbuttersäure kann, nach der Ansicht von Wislicenus, kein Zweifel obwalten, dass die erste die weitaus begünstigte sei; es muss daher die Chlorisokrotonsäure daraus entstehen, und diese muss die Configuration



besitzen. Beim Vergleich ergiebt sich aber, dass diese Configuration von Wislicenus für die β-Chlorkrotonsäure ermittelt ist, und zwar weil sie bei der Addition von Salzsäure zu der Tetrolsäure entsteht:

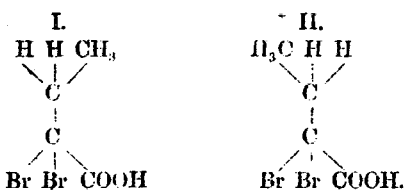


Erhitzt man die beiden β-Chlorkrotonsäuren mit Alkalien, so geht die β-Chlorkrotonsäure leichter in Tetrolsäure über, als die Chlorallokrotonsäure. Nach Wislicenus[2]) wird diese Thatsache durch seine Hypothese erklärt, da die Configuration der ersten Säure eine günstigere für die Salzsäureabspaltung ist. Es ist dies nicht abzuweisen, aber, warum zersetzt sich die β-Chlorallokrotonsäure schon bei 30°—40°

[1]) Geuther, Z. Chem. 1871, S. 242.
[2]) Wislicenus, S. 43.

höher quantitativ in die Tetrolsäure.[1]) Beim Zusammentreffen der Säure mit Alkalien muss sich zuerst das Salz bilden, und nach Wislicenus[2]) zeigt das Chlor eine solche Verwandtschaft zu Natrium, dass dadurch die möglichste räumliche Annäherung dieser Atome bewirkt wird. Es scheint mir sehr überraschend, dass eine Temperaturzunahme von nur wenigen Graden nicht allein diese möglichste räumliche Annäherung aufhebt, obwohl offenbar die Verwandtschaft des Chlors zum Natrium bei höherer Temperatur zunehmen sollte, sondern noch dazu einen Platzwechsel von Chlor und Methyl bewirkt; denn ohne eine solche Annahme ist die Bildung von Tetrolsäure aus der β-Chlorallokrotonsäure nach den Ansichten von van't Hoff-Wislicenus geradezu unmöglich.

Wendet man nun die Hypothese von Wislicenus an, um die Configurationen der Bromkrotonsäuren zu ermitteln, so erhält man auch hier die widersprechendsten Resultate. Bekanntlich entsteht die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure[3]) als einziges Produkt bei der Behandlung von α-Dibrombuttersäure mit Alkalien. Die möglichen Configurationen der α-Dibrombuttersäure sind die folgenden:



Von diesen Configurationen ist II die begünstigte[4]), und

[1]) Nach Wislicenus entsteht die Tetrolsäure in geringerer Ausbeute aus der β-Chlorallokrotonsäure, als aus der β-Chlorkrotonsäure. Ich habe sie aber in fast quantitativer Menge aus der ersteren Säure gewonnen.

[2]) Wislicenus, S. 60.

[3]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 15.

[4]) Wenn man hierüber in Zweifel ist, so braucht man nur Seite 62 u. 66 der Wislicenus'schen Abhandlung nachzuschlagen, um herauszufinden, dass die starke Verwandtschaft von Methyl zu Brom sogar Platzwechsel veranlassen kann.

daher muss der bei 106° schmelzenden α-Bromkrotonsäure die Configuration $\begin{matrix} CH_3—C—H \\ Br—C—COOH \end{matrix}$ zukommen. Als Hauptprodukt der Zersetzung von αβ-Dibrombuttersäure entsteht die bei 92° schmelzende Allo-α-Bromkrotonsäure und ein Blick auf die schon angegebenen Configurationen der αβ-Dichlorbuttersäuren (S. 7) genügt, um zu zeigen, dass III die weitaus bevorzugte Configuration ist, daher muss die bei 92° schmelzende Säure die Configuration $\begin{matrix} CH_3—C—H \\ Br—C—COOH \end{matrix}$ besitzen, und deshalb ist sie identisch mit der bei 106° schmelzenden Säure. Letztere Säure (106°) entsteht als untergeordnetes Zersetzungsprodukt[1]) der nämlichen Reaction, und muss daher auch die Configuration $\begin{matrix} CH_3—C—Br \\ H—C—COOH \end{matrix}$ besitzen. Ferner entsteht sie durch Zersetzung der Allo-αβ-Dibrombuttersäure[2]) und nach dieser Bildungsweise kann sie nur die dritte Configuration $\begin{matrix} H—C—CH_3 \\ Br—C—COOH \end{matrix}$ haben.

Behandelt man die α-Chlor- oder Bromkrotonsäuren mit nascirendem Wasserstoff, so entsteht die feste Krotonsäure; nach van't Hoff und Wislicenus müssten daher die Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäuren bei der Reduction die Allokrotonsäure liefern. In der vorangehenden Arbeit ist aber bewiesen worden, dass gleichfalls bei dieser Reaction die feste Krotonsäure gebildet wird, und man ist daher berechtigt, anzunehmen, dass die beiden Allo-α-Säuren Derivate der festen Krotonsäure sind. Nun hat Wislicenus[3]) bei der Besprechung der Bildung von Fumarsäure durch Reduction von Brommaleïnsäure diese Thatsache durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff und Abspaltung von Bromwasserstoff zu erklären versucht, und man könnte vielleicht denken, dass die Bildung von fester Krotonsäure aus Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäuren auf ähnliche Weise zu erklären wäre. Eine solche Annahme in der Kroton-

[1]) Erlenmeyer u. Müller, Ber. 1881, 49.
[2]) Wislicenus, S. 44.
[3]) Wislicenus, S. 33.

säurereihe ist aber absolut undurchführbar. Zuerst sind die α-Chlor- und die α-Brombuttersäure sehr stabil gegen Alkalien, und man hat niemals auf diese Weise die Krotonsäure gewonnen[1]), zweitens sind die Krotonsäuren gar nicht zu Buttersäure mittelst nascirenden Wasserstoffs reducirbar und zuletzt geben sogar die Additionsprodukte von Brom- und Jodwasserstoffsäure zu der Kroton- und Allokrotonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die Buttersäure, trotzdem dass diese Brom- und Jodbuttersäuren äusserst leicht durch Alkalien in Halogenwasserstoff und feste Krotonsäure zersetzt werden.[2])

Werden die Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäure mehrere Stunden lang nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verwandeln sie sich quantitativ in die alloisomeren α-Säuren.[3]) Diese Thatsachen werden nach Wislicenus durch einen intramolekularen Platzwechsel zu erklären sein. Eine derartige Annahme dürfte aber immerhin befremdend erscheinen, da Wislicenus[4]), um die Bildung von Brommethakrylsäure aus Metadibrombrenzweinsäure zu erklären, annehmen muss, dass es gerade die starke Verwandtschaft des Broms zum Methyl ist, die einen solchen Platzwechsel veranlasst, und nun begegnet man Beispielen, wobei eine geringe Temperaturerhöhung diese starke Verwandtschaft von Chlor und Brom zum Methyl völlig aufhebt, und sogar einen intramolekularen Platzwechsel im umgekehrten Sinne bewirkt:

---

[1]) Allerdings haben Hell u. Lauber (Ber. 1874, 560) durch Erhitzen von α-Brombuttersäureäther mit alkoholischem Kali die feste Krotonsäure erhalten, machen aber keine Angaben über die erhaltene Ausbeute. G. M. Browne und ich haben vor einiger Zeit diesen Versuch mit mehreren Hundert Gramm reinen α-Brombuttersäureäthers wiederholt und dabei nur äusserst wenig Krotonsäure erhalten. Das Hauptprodukt der Reaction war ein bei 220° siedendes Oel, welches, wie Hell u. Lauber schon hervorhoben, wohl die α-Aethoxylbuttersäure ist.

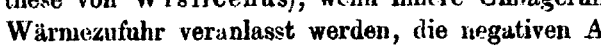
[2]) Fittig u. Alberti, Ber. 1876, 1194.

[3]) S. Vorangehende Abhandlung.

[4]) Wislicenus, S. 66.

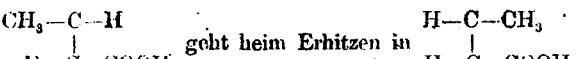


In den angeführten Fällen ist wenigstens der Gegensatz zwischen Wasserstoff und Methyl kein sehr grosser, und man begegnet daher bei weitem nicht der Schwierigkeit, welche dem Verständniss des Ueberganges von β-Chlorkrotonsäure in β-Chlorallokrotonsäure beim Erhitzen entgegensteht. Bekanntlich nimmt die Verwandtschaft von negativen Substanzen zu einander in der Hitze ab, während die Verwandtschaft von negativen zu positiven Substanzen im Allgemeinen in der Hitze stark zunimmt. Man hätte demnach der Ansicht sein können, dass (nach der Hypothese von Wislicenus), wenn innere Umlagerungen durch Wärmezufuhr veranlasst werden, die negativen Atome oder Radicale sich möglichst entfernen werden, dagegen in die Nähe von positiven Atomen oder Radicalen zu wandern streben. Ein Blick auf die Configuration der β-Chlorkrotonsäuren zeigt aber, dass hier, wie auch in wenig verstärkter Weise bei den α-Säuren, der naturgemässe Vorgang gerade umgekehrt wird:



[1]) Friedrich, Ann. Chem. 219, 363. Ich kann nicht der Ansicht von Friedrich, sowie von Wislicenus (a. a. O. S. 41) beistimmen, dass die Bildung von derselben Aethoxylkrotonsäure bei höherer Temperatur aus den beiden β-Chlorkrotonsäuren die nämliche Constitution für diese Säuren bewiesen hat. Dass die Reaction bei einer niedrigeren Temperatur ausgeführt wurde, als zur Umwandlung von Chlorkroton- in Chlorallokrotonsäure nöthig ist, beweist eigentlich nichts, da bei der Aethoxylkrotonsäure die Veränderung bei einer niedrigeren Temperatur stattfinden kann, und dass dies sogar im vorliegenden Fall wahrscheinlich ist, geht aus den Versuchen von Authenrieth (Ber. 1887, 532) klar hervor, welcher mittelst Natriumphenylmercaptids zwei alloisomere Thiophenylkrotonsäuren erhalten hat. Uebrigens hat Wislicenus die Beobachtungen von Purdie (Journ. Chem. Soc. 1881, 344) nicht genügend berücksichtigt, wonach sogar unter Annahme der alten Constitution der β-Chlorallokrotonsäure die nämliche Aethoxylkrotonsäure entstehen könnte, wie aus β-Chlorkrotonsäure:

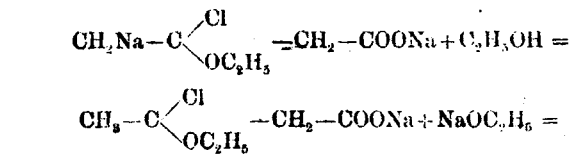
Aber selbst die Annahme, es finde unter diesen Bedingungen wirklich eine Umkehrung der naturgemässen Verwandtschaften statt, würde uns im Stich lassen, da der Uebergang von Allokrotonsäure in Krotonsäure beim Erhitzen ein Beispiel dafür liefert, dass durch Wärmezufuhr die Verwandtschaften von entgegengesetzten Affinitäten zu einander derart zunehmen, dass sie einen Platzwechsel bewirken:



Weit frappanter aber zeigt sich diese Erscheinung bei der Maleïnsäure, die wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Fumarsäure übergeht:[2])



Ist nun eine Hypothese berechtigt, welche in der Annahme dass „die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern“[3]) ihr Fundament hat, wenn schon eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden ausreicht, um totale Umkehrung dieser Verhältnisse, und noch dazu intramolekularen Platzwechsel, zu bewirken? Es ist dies schon hinreichend, um starke Bedenken gegen eine solche Hypothese zu erregen. Noch weit mehr thut dies die Erkenntniss, dass solche Umlagerungen überhaupt sich keinem einheitlichen Gesetz unterwerfen.



[1]) Hemilian, Ann. Chem. 174, 323.
[2]) Pelouze, Ann. Chem. [2] 56, 72.
[3]) Wislicenus, S. 15.

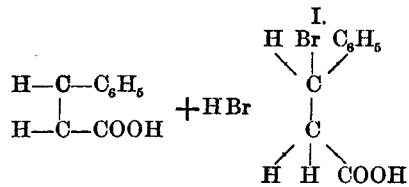
Ueber die Homologen der Krotonsäuren sind, wie Wislicenus treffend bemerkt, unsere Kenntnisse zu lückenhaft, um bestimmte Schlüsse auf die Configurationen dieser Verbindungen zu ziehen; da aber Wislicenus den Uebergang von Hydrosorbinsäure in Isohydrosorbinsäure nach seiner Hypothese erklärt, so sollen doch diese Verbindungen kurz betrachtet werden. Wislicenus nimmt an, dass diese Säuren alloisomer sind, und dass die Hydrosorbinsäure die Constitution $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$ besitzt. Obwohl Wislicenus die Arbeiten von Landsberg[1]) und Hjelt[2]) citirt, scheint er ganz vergessen zu haben, dass gerade diese Arbeiten, sowie die frühere Arbeit von Fittig und Hjelt[3]), eine solche Constitution fast unmöglich, vielmehr die Constitution

$$CH_3-CH-CH-CH_2-CH_2-COOH$$

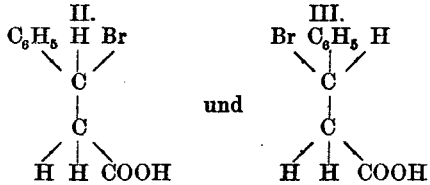
wahrscheinlich machen. Geht man aber von dieser Constitution aus, so erkennt man, dass irgend welche Speculation über die Constitution der Isohydrosorbinsäure durchaus ohne Werth ist, da kein einziger Versuch bekannt ist, welcher uns Sicherheit über diesen Punkt geben könnte.

Nächst den Krotonsäuren sind unter den einbasischen Säuren die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäure am besten bekannt. Bekanntlich entstehen aus der $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure mittelst Kali zwei isomere Bromzimmtsäuren. Diese Thatsache ist für die Configuration der Zimmtsäure absolut massgebend, da nur aus $\begin{matrix}H-C-C_6H_5\\ H-C-COOH\end{matrix}$, nach Wislicenus[4]), die länger bekannten Bromzimmtsäuren entstehen können. Behandelt man eine solche Zimmtsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so entstehen die β-Chlor- oder Bromhydrozimmtsäuren, aus welchen Säuren durch Halogenwasserstoffabspaltung die ursprüngliche Zimmtsäure gewonnen werden kann:

[1]) Ann. Chem. 200, 42.
[2]) Ber. 1882, 621.
[3]) Ann. Chem. 208, 67. auch Fittig, das. 200, 93.
[4]) Wislicenus, S. 48.



welche Configuration durch Drehung übergeht in:



Offenbar ist die Configuration III die weitaus begünstigste, daher muss die gewöhnliche Zimmtsäure auch die Configuration $\begin{matrix} C_6H_5—C—H \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad H—C—COOH \end{matrix}$ besitzen. Nach Wislicenus[1]) kommen den länger bekannten Bromzimmtsäuren folgende Configurationen zu:

$\begin{matrix} C_6H_5—C—H \\ \quad\quad\quad\; \| \\ \quad Br—C—COOH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5—C—Br \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad H—C—COOH \end{matrix}$

Schmelzpunkt 131° Schmelzpunkt 120°

Erhitzt man die bei 120° schmelzende Säure zum Schmelzen, so geht sie glatt in die höher schmelzende Säure über; es kann dies, nach Wislicenus, nur durch einen intramolekularen Platzwechsel zwischen Brom in der β-Stellung und Wasserstoff in der α-Stellung stattfinden, da hier eine Abspaltung und Addition von Bromwasserstoff nicht annehmbar ist. Weit merkwürdiger aber ist das Verhalten der Säure in Essigsäurelösung gegen Salzsäure in der Kälte, da sie dabei vollständig in die bei 131° schmelzende Säure übergeht.[2]) Man würde vielleicht dies durch eine drei- oder vielmalige Addition und Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erklären wollen, aber die Bromzimmtsäuren verbinden sich überhaupt unter diesen Verhältnissen nicht mit Salzsäure, und daher bleibt nichts übrig

[1]) Wislicenus, S. 49.
[2]) Stockmeier, Dissertation S. 57.

als anzunehmen, dass kalte Salzsäure einen inneren molekularen Platzwechsel von Brom und Wasserstoff katalytisch veranlassen kann.

Lässt man die beiden Bromzimmtsäuren in der Kälte in Bromdämpfen stehen, so addirt sich das Halogen, nicht um zwei isomere Tribromhydrozimmtsäuren zu bilden, wie es nach Wislicenus geschehen soll, sondern es entsteht aus den beiden Säuren das gleiche Additionsprodukt.[1]) Man könnte sich nun vorstellen, dass die zuerst aus der bei 120° schmelzenden Säure sich bildende Tribromhydrozimmtsäure nicht beständig wäre, sondern durch Bromwasserstoffabspaltung und darauf folgende Addition sich verändert. Eine solche Tribromhydrozimmtsäure[2]) entsteht aber durch Addition von Brom zu der bei 159° schmelzenden β-Bromzimmtsäure und ist ein stabiler Körper; während nach Wislicenus aus den bei 120° und 159° schmelzenden Bromzimmtsäuren die gleichen Tribromhydrozimmtsäuren sich bilden sollten, entstehen in der That bei diesen Reactionen zwei gänzlich verschiedene Säuren.

Wird das Brom in den länger bekannten Bromzimmtsäuren durch Wasserstoff ersetzt, so sollte nach Wislicenus[3]) aus den beiden Säuren die Isozimmtsäure sich bilden. Ich habe schon früher gezeigt[4]), dass jedenfalls die gewöhnliche Zimmtsäure aus einer der Säuren entsteht, und kann jetzt meine früheren Angaben dahin ergänzen, dass auch aus der anderen Bromzimmtsäure die gewöhnliche Zimmtsäure sich bildet. Man könnte vielleicht auch hier annehmen wollen, dass zuerst eine Wasserstoffaddition stattfände, aber

---

[1]) Stockmeier, Dissertation S. 65. Da widersprechende Angaben über diesen Gegenstand existiren, so liess ich diese Versuche wiederholen; die Resultate von Stockmeier wurden als richtig befunden.

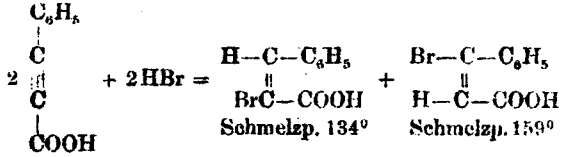
[2]) Michael u. Browne, Ber. 1886, 1310.

[3]) Wislicenus, S. 49.

[4]) Dies. Journ. [2] 35, 357. Ich werde hierüber, und über einige andere Versuche bezüglich der Reduction ungesättigter Säuren demnächst berichten. Die Ursache der früher gefundenen kleinen Differenzen lag in einem sehr geringen Bromgehalt, welcher sich erst durch mehrmaliges Behandeln mit Zink und Essigsäure entfernen liess.

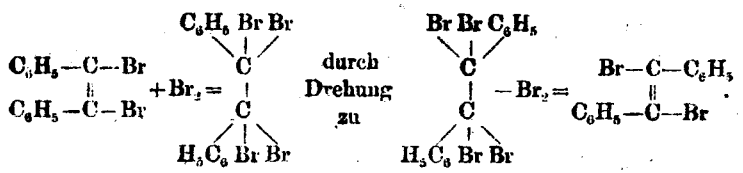
die gewöhnliche Zimmtsäure lässt sich auf keine Weise mittelst Zink und Essigsäure in Hydrozimmtsäure überführen. Es finden daher in der Zimmtsäurereihe die nämlichen Verhältnisse wie in der Krotonsäurereihe statt, indem die zwei α-Halogenderivate durch Reduction in dieselbe ungesättigte Säure übergehen.

Durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure entstehen zwei isomere Bromzimmtsäuren[1]), welchen nach Wislicenus folgende Configurationen zukommen:



Behandelt man die bei 159° schmelzende Säure mit Alkalien in der Kälte, so bildet sich Phenylacetylen und α-Bromstyrol. Wie kann aber das Phenylacetylen sich bilden, wenn nach Wislicenus Carboxyl und Brom nicht „plansymmetrisch" sind? Ich komme später auf diesen Gegenstand zurück.

Nach Wislicenus[2]) werden die bisher unerklärbaren Isomerieverhältnisse in der Stilbenreihe „als nothwendige Consequenzen der neuen Hypothese durchaus verständlich". Bekanntlich haben Limpricht und Schwanert[3]) durch Addition von Brom zu Tolan zwei isomere Dibromide erhalten. Zur Erklärung dieser sonderbaren Thatsache nimmt nun Wislicenus an, dass ein Theil des Tolanmoleküls vier Atome Brom aufnehme um nach der Drehung zwei At. Brom wieder an unverändertes Tolan abzugeben:



[1]) Stockmeier, Dissertation; Michael u. Browne, Ber. 1886, 285; 1887, 550; Erlenmeyer, das. 1886, 1937.

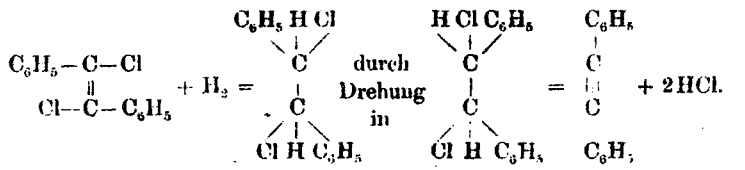
[2]) Wislicenus, S. 23.

[3]) Ber. 1871, 379.

Offenbar liegt das Fundament einer derartigen Erklärung in dem Vermögen des Tolandibromids noch zwei At. Brom aufzunehmen, um in das Tetrabromid überzugehen, und man hätte wohl glauben können, dass Wislicenus, ehe er eine solche an und für sich nicht wahrscheinliche Hypothese veröffentlichte, sich überzeugt hätte, dass dies seine Richtigkeit hat. Es ist daher etwas befremdend, die bestimmte Angabe von Liebermann und Homeyer[1]) in der Literatur zu finden, wonach Tolandibromid „aus der mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung des Tolans“ sich ausscheidet, und in der Mutterlauge nur eine kleine Mengen des gleichzeitig entstandenen Isomeren gefunden wird. Ferner machen Limpricht und Schwanert[2]) Angaben über das Verhalten des analogen Stilbendichlorids gegen Brom und geben an, dass es sich nicht mit Brom verbindet. Angesichts eines solchen Verhaltens des Stilbenbromids kann man der Erklärung von Wislicenus bezüglich der Bildung eines zweiten Tolandibromids einen wirklichen Werth wohl nicht beilegen. Auch die Bildung der Tolandichloride stimmt keineswegs mit der von Wislicenus gegebenen Erklärung überein, wonach mit steigender Temperatur die relative Menge des bei 143° schmelzenden „planisymmetrischen“ Tolandichlorids zunehmen muss.[3]) Nach Zinin[4]) entstehen bei der Einwirkung von Zink auf eine kochende alkoholische Lösung von Tolantetrachlorid die Tolandichloride im Verhältniss von einem Theil des bei 143° schmelzenden, zu 2,2 Theilen des niedriger schmelzenden, während nach Lachowicz[5]) bei gleicher Behandlung in siedender essigsaurer Lösung, also bei höherer Temperatur, weniger als ein Theil des höher schmelzenden Tolandichlorids auf fünf Theile des isomeren gebildet wird. Die Unmöglichkeit der von Wislicenus angenommenen Configurationen der niedrig schmelzenden Tolandichloride und -dibromide kann

[1]) Ber. 1879, 1974.
[2]) Das. 1871, 397.
[3]) Wislicenus, S. 25
[4]) Beilstein, Handb. 12. Aufl. 2, 198.
[5]) Ber. 1884, 1165.

man ferner aus deren Verhalten gegen Natriumamalgam in alkoholischer Lösung beweisen, da diese Verbindungen dabei in Tolan übergehen.[1]) Die Bildung des Tolans aus dem „axialsymmetrischen" Tolandichlorid oder -dibromid ist nach Wislicenus nur durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff erklärbar, wobei Stilbendichlorid, resp. -dibromid enstehen müssen:



Demnach muss nun das Stilbendichlorid, resp. -dibromid bei der Behandlung mit Natriumamalgam Tolan liefern, wie auch die Monochlor- und bromstilbene dasselbe Produkt geben müssen. Gegen eine solche Annahme finden sich in der Literatur folgende Thatsachen. Nach Limpricht und Schwanert[2]) geht dabei das Stilbendibromid in Stilben und Dibenzyl über, während das Monobromstilben nur Stilben liefert.[3]) Nach Zinin[4]) entsteht aus Monochlorstilben ebenfalls Stilben, während Natriumamalgam durch Einwirkung auf eine siedende alkoholiche Lösung von Tolantetrachlorid allein Tolan liefert, ein Verhalten, das die grosse Beständigkeit des Tolans gegen nascirenden Wasserstoff beweist.

Obwohl die Isomerieverhältnisse der Maleïn- und Fumarsäurereihe etwas besser mit der Hypothese von Wislicenus übereinstimmen, als die schon besprochenen Gruppen von Verbindungen, so ist der eigentliche Sachverhalt doch weit entfernt von der Meinung Wislicenus', dass keine Thatsache bekannt ist, „die der neuen Hypothese nicht entschieden als Stütze diente".[5])

[1]) Hanhardt, Ber. 1882, 900; Limpricht u. Schwanert, das. 1871, 380.

[2]) Ann. Chem. 145, 335.

[3]) Limpricht u. Schwanert, das. 155, 72.

[4]) Das. 149, 376.

[5]) Wislicenus, S. 37.

Nach Wislicenus[1]) ist die Verwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure mittelst Mineralsäuren durch eine Addition, Drehung und eine Abspaltung der Mineralsäure zu erklären. Nach dieser Auffassung findet bei der Einwirkung von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff zuerst die Bildung von Brombernsteinsäure statt, alsdann Drehung in die begünstigte Lage so dass diese nun „unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Bromwasserstoff zu Fumarsäure werden muss“.[2]) In der betreffenden Reaction wird wohl das anwesende Wasser keine Rolle spielen, da man sicherlich nicht annehmen wird, dass bei 0° gesättigter Bromwasserstoff im Stande ist, Bromwasserstoff aus Brombernsteinsäure abzuspalten, insbesondere da die Brombernsteinsäure selbst in wässriger Lösung beständig ist. Aber auch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure kann keine Rolle spielen, da Fittig und Dorn[3]) besonders hervorheben, dass die Brombernsteinsäure „in rauchendem Bromwasserstoff fast vollkommen unlöslich ist“. Die Unmöglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung geht aber aus den verschiedensten Beobachtungen hervor. So wird nach Kekulé[4]) die Maleïnsäure von destillirter Bromwasserstoffsäure gelöst und „wenn man einmal bis zum Sieden erhitzt, so krystallisirt Fumarsäure heraus“, während die Brombernsteinsäure, wie ich mich überzeugt habe, dabei keine Veränderung erleidet. und sogar, selbst wenn man die kochende, wässrige Lösung derselben anwendet. die Zersetzung erst nach einiger Zeit anfängt und nach zwei Stunden nicht vollendet ist.[5]) Noch unverständlicher ist die Bildung der Fumarsäure aus Maleïnsäure mittelst verdünnter Salpetersäure[6]), da man hier annehmen

[1]) Wislicenus, S. 29.

[2]) Das. 30.

[3]) Ann. Chem. 188, 92. Man kann eine gesättigte Lösung von Brombernsteinsäure und Maleïnsäure längere Zeit stehen lassen, ohne dass sich Fumarsäure bildet.

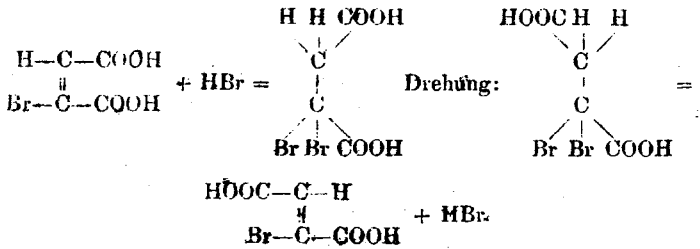
[4]) Ann. Chem. Suppl. 1, 135.

[5]) Das. 188, 90.

[6]) Kekulé, daselbst Suppl. 2, 93.

muss, dass die Aepfelsäure, oder vielleicht zuerst das unbeständige salpetersaure Salz entsteht, und es wird wohl Niemand wagen annehmen, dass die Aepfelsäure unter diesen Bedingungen in Fumarsäure und Wasser sich zersetzen wird.[1])

Nach Petri[2]) entsteht durch Behandlung von Bromaleïnsäure in der Kälte mit rauchendem Bromwasserstoff neben Dibrombernsteinsäure stets Bromfumarsäure. Wislicenus[3]) erklärt die Bildung der letzten Säure auf folgende Weise:



Diese Erklärung besteht eigentlich aus einer Reihe unwahrscheinlicher Annahmen. Zuerst wird die Bildung einer unsymmetrischen Dibrombernsteinsaure angenommen — eine Annahme, welche gegen alle Erfahrung ist, da bei allen bekannten Additionen von Bromwasserstoff zu ungesättigten gebromten Säuren nur symmetrisch gebromte Additionsprodukte entstehen. Alsdann wird angenommen, dass diese unsymmetrische Dibrombernsteinsäure aus ihrer bevorzugtesten Lage sich dreht, um bei 0° und bei Gegenwart von bei dieser Temperatur gesättigtem Bromwasserstoff diese Säure abzuspalten. Wenn die unsymmetrische Dibrom-

[1]) Die Ueberführung von Maleïnsäure in Fumarsäure durch Addition und Verlust von Halogenwasserstoff wurde von mir schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. 5, 204) angenommen, um die Ueberführung der Aether mittelst Soda zu erklären, aber ich habe die Abspaltung nur bei höherer Temperatur angenommen. In derselben Notiz habe ich nachgewiesen, dass nur ein Dibromäthylen bei der Zersetzung von Bromäthylenbromid mit alkoholischem Kali entsteht. Wislicenus (S. 27) hat auch diese Beobachtung übersehen.

[2]) Ann. Chem. 195, 67.

bernsteinsäure schon bei 0° und bei Gegenwart von gesättigtem Bromwasserstoff so unbeständig ist, muss doch die Beständigkeit der Tribrombernsteinsäure, die ebenfalls zwei At. Brom an denselben Kohlenstoff gebunden enthält, höchst sonderbar erscheinen.

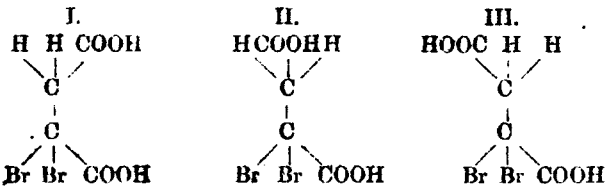
Wislicenus[1]) erklärt die Bildung von Fumarsäure[2]) bei der Reduction von Brommaleïnsäure mit unzureichenden Mengen von Natriumamalgam durch eine Addition von Wasserstoff, um Brombernsteinsäure zu bilden, Drehung und Abspaltung von Bromwasserstoff. Bei diesen Versuchen würde die Brommaleïnsäure mit hinreichendem Natriumamalgam behandelt, um ein Aequivalent Wasserstoff zu geben, und daher könnte selbst nach der Vollendung der Reduction höchstens ein Theil des Natriums als saures Salz existiren. Wenn man nun eine vorangehende Reduction zu Brombernsteinsäure annehmen wollte, so würde eigentlich dadurch gar nichts erklärt werden, da die Brombernsteinsäure unter diesen Umständen sich nicht in Fumarsäure und Bromwasserstoff zersetzt. Es existirt schon eine Angabe von Kekulé[3]), wonach die Brombernsteinsäure, mit Natriumamalgam behandelt, Bernsteinsäure liefert, da aber Kekulé nicht die angewendeten Verhältnisse erwähnt, so wurde der Versuch wiederholt. Es wurde die Brombernsteinsäure mit einer genügenden Menge Natriumamalgam behandelt, um das Brom als Bromwasserstoff zu entfernen, und das Produkt bestand aus Bernsteinsäure- und unveränderter Brombernsteinsäure. In anbetracht der vorliegenden Verhältnisse scheint es mir, dass man der Erklärung von Wislicenus keinen Werth beimessen kann.

Es braucht nun wohl nicht hervorgehoben zu werden dass selbst, wenn nach Wislicenus[4]) bei der Addition von Brom zu Maleïnsäure Bromwasserstoff sich bildet, dadurch die Bildung von Fumarsäure[5]) nicht erklärt wird, da man

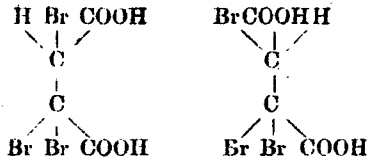
[1]) Wislicenus, S. 33.
[2]) Petri, Ann. Chem. 195, 65.
[3]) Ann. Chem. 130, 21.
[4]) Wislicenus, S. 37.
[5]) Petri, Ber. 195, 59.

dabei nur die Bildung von Brombernsteinsäure erwarten dürfte, die unter den betreffenden Verhältnissen beständig ist.

Das Verhalten von Bromfumar- und Brommaleïnsäure gegen Brom, und von Maleïn- und Fumarsäure bei der Oxydation ist schon von van't Hoff erklärt worden, und seine Erklärung scheint mir bei der Tribrombernsteinsäure klarer, als die von Wislicenus, da nach ihm eigentlich aus der Brommaleïn- und Bromfumarsäuren wenigstens zwei Isomere entstehen sollten. Es wird dies aus den folgenden Configurationen ersichtlich, worunter nach Wislicenus[1]) keine einzige besonders bevorzugt ist:



Nimmt man dies an, so sollten aus Maleïn- und Brommaleïnsäure folgende nach Wislicenus gleichberechtigte Configurationen entstehen:



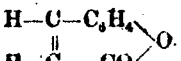
Nach der Discusion der Wislicenus'schen Erklärungen der Isomerieverhältnisse bei den Fumar- und Maleïnsäuren braucht wohl auf seine Annahmen bei der Citra- und Mesaconsäure nicht eingegangen zu werden, da hier dieselben Schwierigkeiten, nur in erhöhtem Maasse, gelten.

Die sehr bemerkenswerthen Isomerieverhältnisse in der Kumarsäurereihe lassen sich nach Wislicenus[2]) „nur mit

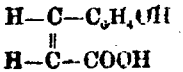
[1]) Wislicenus, S. 33. Nach Wislicenus existiren drei Configurationen für die Tribrombernsteinsäure, es scheint mir aber, als ob die mit II und III bezeichneten identisch sein sollten.

[2]) Wislicenus, S. 51.

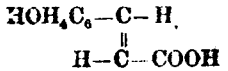
Hülfe geometrischer Betrachtungen begreifen". Nach seinen Auseinandersetzungen ist das Kumarin das Lacton der „plansymmetrischen" Kumarinsäure, während in der Orthokumarsäure eine „centrisch-symmetrische" Configuration vorliegt. Bekanntlich hat die Untersuchung von Tiemann und Herzfeld[1]) den Beweis geliefert, dass in der Perkin'schen Kumarinsynthese zuerst der Acetylsalicylaldehyd entsteht, da bei niedriger Temperatur nicht Kumarin, sondern die Acetylkumarsäure entsteht; ferner entsteht aus Benzaldehyd die gewöhnliche Zimmtsäure und aus Methyloxylbenzaldehyd die Methyläther-Kumarsäure, die verschieden ist von der isomeren Methyläther-Kumarinsäure. Die Configurationen dieser Verbindungen sind nach Wislicenus die folgenden:



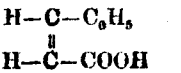
Kumarin



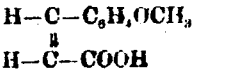
Kumarinsäure



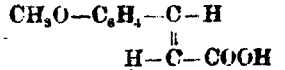
Kumarsäure



Zimmtsäure



Methyläther-Kumarinsäure

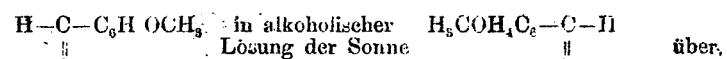


Methyläther-Kumarsäure.

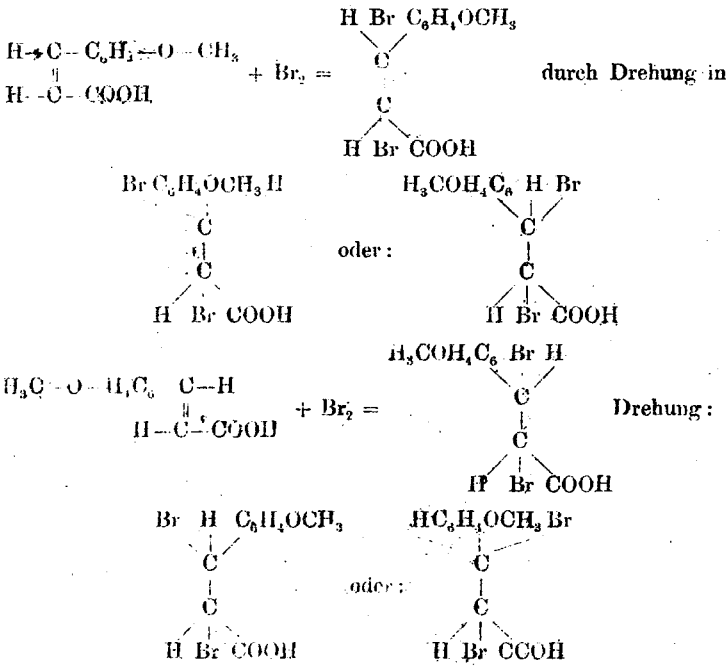
Vergleicht man nun die Darstellungsweisen dieser Körper unter einander, so wird sich zeigen, dass die Wislicenus'schen Erklärungen nicht besonders gut unter einander stimmen. Behandelt man Benzaldehyd und Methoxylbenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction, so hätte man doch meinen sollen, dass analoge Configurationen entstehen, aber ein Blick auf die Wislicenus'schen Configurationen genügt, um zu zeigen, dass dies gar nicht stattfindet. Es scheint demnach, als ob die Configuration von einer dieser Säuren umgekehrt sein müsste, aber wenn man dies thut, so werden die Erklärungen von Wislicenus entweder in der Zimmt- oder in der Kumarinreihe völlig unverständlich. Nicht besser verständlich aber ist die Bildung des Kumarins, da nach Wislicenus die „centrisch-symmetrische" Acetylkumarsäure, die zuerst bei der Perkin'schen

[1]) Ber. 1877, S. 284.

Reaction entsteht, bei etwas höherem Erhitzen durch Platzwechsel in eine „plansymmetrische" Configuration übergehen muss. Allerdings nimmt Wislicenus solche Platzwechsel sehr häufig an, insbesondere wenn die Reactionen sonst unverständliche Resultate liefern; aber folgendes Beispiel einer derartigen Umlagerung erscheint mir doch recht sonderbar:



Behandelt man diese Säuren mit Brom, so müssten nach Wislicenus verschiedene Verbindungen entstehen:



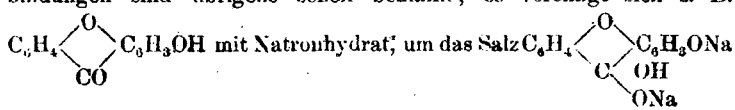
Die Untersuchung von Ebert[1]) hat aber den Nachweis geliefert, dass bei diesen Reactionen die nämliche Methoxyldibromhydrozimmtsäure entsteht. Wislicenus glaubt die Bildung von Kumarin aus Kumarsäure mittelst rauchenden

[1]) Ann. Chem. 216, 141.

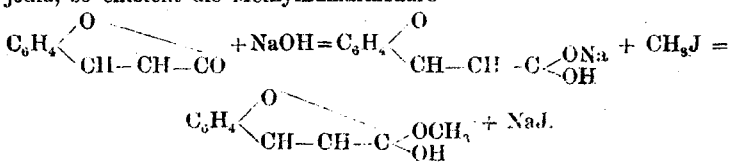
Bromwasserstoffs durch Addition, Drehung aus der begünstigten Lage und Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser zu erklären. Es scheint mir aber, als ob der Vorgang ohne eine derartige Annahme leicht verständlich sei. Behandelt man Kumarsäure mit gesättigtem Bromwasserstoff, so addirt sich die letzte Säure, um die Monobrommelilotsäure zu bilden. Nun hat Hochstetter[1]) nachgewiesen, dass die Melilotsäure gegen Bromwasserstoff sich ganz wie die Kumarsäure verhält, indem das Anhydrid gebildet wird, und daher kann es wohl nicht befremden, wenn die Brommelilotsäure unter denselben Verhältnissen auch das Anhydrid giebt. Dass das Brommelilotanhydrid leichter Bromwasserstoff abspaltet als die Brommelilotsäure, beruht wohl darauf, dass die α-Wasserstoffe derselben offenbar unter dem Einfluss eines mehr negativen Radicals stehen. Bedenkt man, dass nach Wislicenus die weitaus bevorzugteste Configuration der Melilotsäure „centrisch-symmetrische" Lagen für Carboxyl und $C_6H_4OCH_3$ enthält, und dass die Gruppen, um das Anhydrid zu bilden, in „plansymmetrische" Lagen übergehen müssen, so ist die Bildung derselben mittelst Bromwasserstoffs nicht sehr verständlich.[2])

[1]) Ann. Chem. **226**, 259.

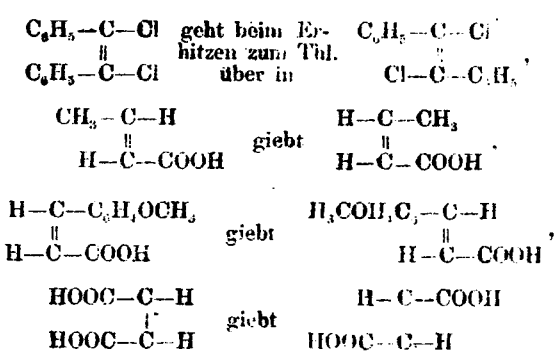
[2]) Ich habe schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. 5, 93) eine Erklärung der Isomerieverhältnisse der Kumarinreihe angegeben, welche, wie mir scheint, nicht die Beachtung gefunden hat, die sie verdient. Bedenkt man, dass der Carbonylsauerstoff des Kumarins sehr stark negativ ist, so kann es wohl nicht befremden, dass es ein Additionsprodukt mit starken Alkalien bilden kann. Aehnliche Verbindungen sind übrigens schon bekannt, es vereinigt sich z. B.



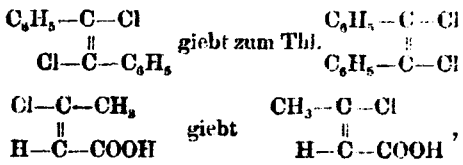
zu bilden. Behandelt man das Natriumderivat des Kumarins mit Methyljodid, so entsteht die Methylkumarinsäure



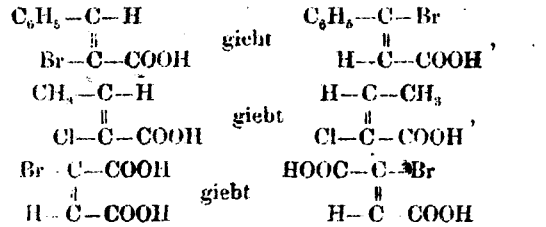
Auf Seite 16 seiner Abhandlung stellt Wislicenus folgenden Satz auf: „In einem Molekularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Configurationen vorkommen, welche der grössten Anziehung nicht entsprechen. Ihre Zahl wird bei steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen". Es ist schon mehrfach auf die Unmöglichkeit dieses Satzes hingewiesen worden; es mögen aber einige Beispiele hier zusammengefasst werden:



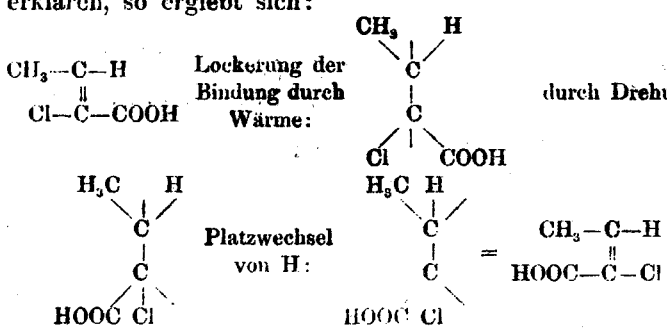
In den angeführten Beispielen gehen durch Erhitzen weniger bevorzugte Configurationen in die bevorzugten über, während bei den folgenden gerade das umgekehrte Verhältniss stattfindet:



Der Uebergang dieser Verbindung in $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_2H_2—COOH\end{cases}$ erinnert an die Verwandlung von $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\O\end{cases}$ in $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\OCH_3\end{cases}$ unter denselben Verhältnissen. Es scheint mir diese Annahme mit den bekannten Thatsachen über diesen Gegenstand gut in Uebereinstimmung zu sein.



Wislicenus nimmt an, dass entweder direct Platzwechsel stattfindet, oder der Einfluss der Wärme „zeitweise die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zum Theil so weit lockert, dass unter der Wirkung energischerer Affinitäten eine Drehung der Systeme, darauf der Uebertritt des dieselbe nicht veranlassenden Radicals an die nascirende Valenz desselben Kohlenstoffatoms und zuletzt die Wiederherstellung der doppelten Bindung erfolgt“[1]), daher auch nach der zweiten Annahme kein Platzwechsel stattfindet. Indem Wislicenus diese Annahme macht, um den theilweisen Uebergang von Kroton- in Allokrotonsäure zu erklären, ist er allerdings berechtigt, von einer durch energischere Affinitäten bewirkten Drehung zu sprechen; wendet man sie aber zur Erklärung der Umlagerung von β-Chlorkroton- in β-Chlorallokroton- oder von Allo-α-Chlorkroton- in α-Chlorkrotonsäure an, so scheint mir seine Erklärung nicht statthaft. Versucht man z. B. den Uebergang von Allo-α-Chlor- in α-Chlorkrotonsäure, eine Operation, die eine quantitative Ausbeute liefert, nach der Hypothese von Wislicenus zu erklären, so ergiebt sich:



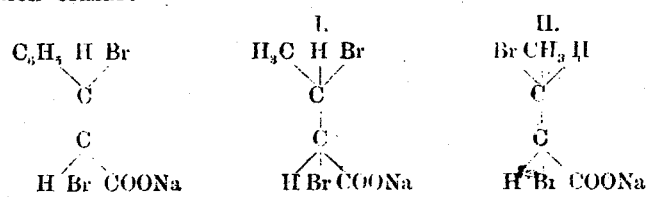
[1]) Wislicenus, S. 35.

Wenn man sich nun erinnert, dass Wislicenus[1]) Folgendes annimmt: „Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren und selbst bei höherer Temperatur in grösserer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch die Wärmestösse veranlassten Configuration", so ist es mir geradezu unverständlich, wie die schon in bevorzugter Lage sich befindende Allo-α-Chlorkrotonsäure durch Erhitzen um wenige Grade über den Schmelzpunkt quantitativ in die weniger bevorzugte Configuration übergehen kann. Bei den β-Chlorkrotonsäuren, wo der Gegensatz noch auffallender ist, bemerkt Wislicenus[2]), dass der Uebergang „vielleicht unter dem Einfluss des Hydroxylwasserstoffatoms stattfindet, welches, wenn man sich die Carboxylgruppe ebenfalls räumlich zu dem Reste vorstellt, in ganz besondere Nähe zu der Stellung III tritt". Ich muss gestehen, dass ich auch diese Erklärung nicht verstehen kann. Sind nicht z. B. das Carboxyl und Chlor in einer der möglichen Configurationen der $\alpha\beta$-Dichlorkrotonsäure ebenfalls in derselben Lage? und trotzdem ist nach Wislicenus diese Lage so wenig bevorzugt, dass nur ein höchst geringer Theil der entstandenen Chlorkrotonsäuren aus dieser Configuration entsteht! Dieselben Schwierigkeiten treten ein, wenn man einen directen Platzwechsel annimmt, und es scheint mir daher, dass die Hypothese von Wislicenus mit dem Verhalten alloisomerer Verbindungen in der Hitze in directem Widerspruch steht.

Der bemerkenswerthe Vorgang, wobei Salze gewisser β-Halogensäuren in Kohlendioxyd, Metallhalogen und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen, verliert nach Wislicenus[3]) „seine überraschende Eigenthümlichkeit vollkommen, wenn man ihn an der Hand der entwickelten Theorie geometrisch verfolgt". Der Grund dieser Erscheinung liegt nach ihm darin, dass „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichst räumliche Annäherung der beiden

[1]) Wislicenus, S. 16.
[2]) A. a. O. S. 56.
[3]) A. a. O. S. 60.

Elemente" eintritt? Nun hat Wislicenus berechnet, dass die relativen Entfernungen der Bindestellen des Broms und Natroxyls in α- und β-Bromphenylessigsäuren im Verhältniss von 1 zu 1,023 stehen; da nun das Brom in der α-Säure räumlich schon näher dem Natroxyl ist, und dieselben Verwandtschaften in den beiden Verbindungen ins Spiel kommen, so ist offenbar das Brom der α-Säure dem Natrium näher als in der β-Säure. Aus der Erklärung von Wislicenus scheint mir hervorzugehen, dass bei dem α-Salz eine Abspaltung von Brommatrium und Kohlensäureanhydrid noch leichter vor sich gehen sollte, als bei dem β-Salz. Bekanntlich zeigen aber die Salze der α-Halogensäuren im Gegensatz zu den Salzen der β-Säuren eine auffallende Beständigkeit, und Kohlendioxydabspaltung findet gar nicht statt. Und doch sollen nach Wislicenus diese Unterschiede durch seine Hypothese eine Erklärung finden. Auch von der relativen Leichtigkeit der Zersetzung verschiedener β-Halogensäuren kann man nach ihm[1]) in einigen Fällen „sich vom Boden der entwickelten Theorie aus davon Rechenschaft geben". Die relativ grössere Zersetzbarkeit der $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure gegenuber der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure wird durch Verschiedenheiten in der Bevorzugung der möglichen Configuration erklärt:

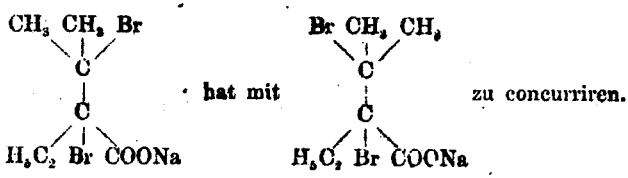


Während nach Wislicenus diese Configuration der Dibromhydrozimmtsäure „die unbedingt bevorzugte ist", findet bei den Dibrombuttersäureconfigurationen „infolge der stark positiven Natur der Methylgruppe und Wirkung auf das α-ständige Bromatom" eine Concurrenz statt. Da aus der Configuration II eine Abspaltung von Kohlendioxyd unmöglich ist, so geht die Zersetzung schwieriger vor sich bei der

[1]) Wislicenus, S. 62.

Dibrombuttersäure, als bei der Dibromhydrozimmtsäure, wo keine Concurrenz stattfindet.

Wenn ich diese Erklärung recht verstehe, so besteht das Natriumdibrombutyrat aus den Configurationen I und II, und es scheint mir, dass die Moleküle der ersten Configuration sich ebenso leicht zersetzen sollten, als die Moleküle der analogen Dibromhydrozimmtsäureconfiguration; ob sich nun nach der Zersetzung dieser Moleküle abermals solche Moleküle bilden sollen, braucht wohl nicht erörtert zu werden. Wenn man der Hypothese von Wislicenus streng folgt, so sollte doch das dibrombuttersaure Natrium eigentlich am leichtesten zerfallen, da bei dem dibromhydrozimmtsaurem Natrium das negative Phenyl und Wasserstoff in „correspondirenden Lagen sind, während bei der Configuration I des Natriumdibrombutyrats positives Methyl und Wasserstoff einander gegenüberstehen". In der erster Configuration müsste die relative Entfernung von Brom zu Natrium grösser sein, als in Configuration I des zweiten Salzes, da, während Phenyl sich dem Wasserstoff nähert, also der Annäherung von Brom zu Natrium entgegenwirkt, Methyl sich vom Wasserstoff entfernen, also die Annäherung von Brom zu Natrium begünstigen sollte. Aber selbst der verzögernde Einfluss der Concurrenz der beiden Configurationen I und II ist schwer zu verstehen, da bei dem $\alpha\beta$-dibromcapronsaurem Natrium, wo die Concurrenz noch grösser ist, als beim dibrombuttersaurem Natrium, jene Zersetzung ausnehmend leicht stattfindet:



Diese Kritik ist schon so weit über die ursprünglich bestimmte Grenze gewachsen, dass die übrigen von Wislicenus gegebenen Erklärungen nur ganz kurz erörtert werden sollen.

Die Verschiedenheiten in dem Verhalten von β-Halogensäure und ihren Salzen gegen Wasser und Basen braucht überhaupt nicht besprochen zu werden, da dieselben trotz des Satzes von Wislicenus:[1]) „Es beruht dies einzig und allein auf den ganz verschiedenen bevorzugteren Configurationen der freien Säure und ihrer Salze“ mindestens ebenso gut verständlich sind nach den jetzigen Strukturformeln, als nach der Auffassung von Wislicenus. Die Erklärung der Bildung von Brommethakrylsäure, welche in demselben Kapitel vorkommt[2]), soll aber erwähnt werden, da sie mir nicht verständlich ist. Sie soll nach Wislicenus „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl veranlasst werden“, wodurch innermolekularer Platzwechsel stattfindet. Wislicenus vergisst, dass Brom nicht mit Carboxyl, sondern mit COONa in „correspondirender Lage“ ist und da „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichste räumliche Annäherung der beiden Elemente“[3]) schon eingetreten ist, so ist die Erklärung durch Platzwechsel wohl nicht leicht zu begreifen.

In der Erklärung der Bildung von Lactonen nimmt Wislicenus den Grundgedanken Hjelt's[4]) an, dass dieselbe durch relativ geringe Entfernung der Hydroxylgruppen bedingt wird: eine Ansicht, die eine grosse Wahrscheinlichkeit besitzt. Es ist aber nicht leicht zu verstehen, warum das Halbchlorid der Bernsteinsäure sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydrid übergeht, da nach Wislicenus[5]) die Carboxyle der Bernsteinsäure unter diesen Bedingungen sicherlich nicht in „correspondirenden Lagen“ sind, und warum sollten die negativen Gruppen COCl und COOH in eine höchst ungünstige Configuration bei gewöhnlicher Temperatur übergehen? Auch dass nach Wislicenus die relativ schwierige Bildung von δ-Lactonen darin liegt, dass der Anhydridsauerstoff sich gewaltsam zwischen den Tetraëder-

---

[1]) Wislicenus, S. 63.
[2]) A. a. O., S. 66.
[3]) A. a. O., S. 60.
[4]) Ber. 1882, 630.
[5]) Wislicenus, S. 70.

ecken eindrängen muss, ist mir nicht ganz klar, da die noch längeren Hydroxyle vor der Lactonbildung mehr Raum einnehmen müssen, und warum sollte der Anhydridsauerstoff nicht darin genügend Platz haben? Aber man hat sich nur zu der aromatischen Reihe zu wenden, um zu sehen, dass bei manchen δ-Lactonen der Sauerstoff sich sogar mit Vorliebe „gewaltsam" eindrängt, wie z. B. beim Methylumbelliferon, einem δ-Lacton, dessen Oxysäure frei gar nicht existirt.

Hiermit sind die von Wislicenus zur Bestätigung seiner Hypothese vorgebrachten Thatsachen erschöpft; es sollen aber zuletzt einige von den Versuchen besprochen werden, welche dieser Forscher zur Bestätigung seiner Hypothese angestellt hat. In Betreff der Bildung von Allo-α-Chlorkrotonsäure aus $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure habe ich schon gezeigt, dass Wislicenus, wie es scheint aus Unkenntniss mit meinen Arbeiten[1]), übersehen hat, dass die Entstehung einer solchen Säure schon eine experimentelle Basis hatte; da übrigens jede der Chlorkrotonsäuren mehrere Configurationen besitzen muss, so wird man den Vermuthungen von Wislicenus keinen sehr grossen Werth beilegen. Die anderen angegebenen Vermuthungen waren einfache Folgen der van t'Hoff'schen Hypothese, mit Ausnahme der Bildung von Dibrommaleïnneben Dibromfumarsäure bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure. Nach Wislicenus[2]) bildet sich zuerst allein die Dibrommaleïnsäure, die durch den entstehenden Bromwasserstoff theilweise in Dibromfumarsäure übergeführt wird. Es ist schon die Unzulänglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung der Bildung von zwei Tolandibromiden bei der Addition von Brom zu Tolan besprochen worden, und da Röser und Haselloff[3]) gezeigt haben, dass gleichzeitig zwei alloisomere Dibromzimmtsäuren bei der Addition von Brom zu Phenylpropiolsäure entstehen, so sollten, der Analogie nach, aus jedem Acetylenderivat, in welchem der Kohlenstoff mit negativen organischen Radicalen gebunden ist, durch Addition von Halogen zwei Isomere entstehen.

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 174.
[2]) Wislicenus, S. 37.
[3]) Ber. 1887, 1576.

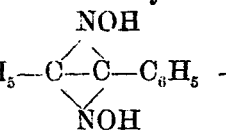
Da bei der Bildung der Tolandibromide die Alloisomeren direct entstehen, so sollten auch zwei Dibromsäuren bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure direct sich bilden. Im Gegensatz zu der Hypothese von Wislicenus möchte ich behaupten, dass bei dieser Reaction sogleich zwei Dibromsäuren sich bilden; dass aber etwas von der Dibrommaleïnsäure, die, wie es scheint, das Hauptprodukt ist, durch den nebenbei entstandenen Bromwasserstoff in Bromfumarsäure übergeht, wird wohl Niemand bestreiten.

Man könnte vielleicht der Meinung sein, dass durch Umkehrung der Hypothese von Wislicenus diese Verwirrung hätte vermieden werden können, aber eine einfache Ueberlegung zeigt, dass nichts dadurch gewonnen wird. Mit einer solchen Annahme ist aber die Möglichkeit der van't Hoff'schen Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bildung ungesättigter Körper erschöpft. Es ist wohl Niemandem entgangen, dass Wislicenus in der That die wahrscheinlichste von zwei Möglichkeiten angenommen hat, und mit dem Beweise, dass sie unhaltbar ist, müssen nunmehr die von van't Hoff aufgestellten Hypothesen aufgegeben werden, soweit diese auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül sich beziehen. Sobald man diese Hypothesen auf bekannte Reactionen anwenden will, werden die widersprechendsten Resultate erhalten, die nicht mit dem thatsächlich Bekannten in Uebereinstimmung zu bringen sind. Trotzdem hat aber die ursprüngliche van't Hoff'sche Hypothese der organischen Chemie einen grossen Dienst erwiesen, da man dadurch wenigstens die mögliche Anzahl von Isomeren in Fällen ermitteln kann, wo die bisherigen theoretischen Ansichten völlig unzulänglich sind.

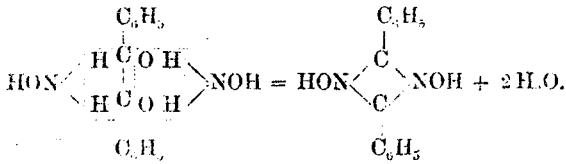
Die Idee, man könne mittelst der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese wirklich die Lagerung der Atome im Raum ermitteln, konnte nicht lange ohne weitere Frucht bleiben, und von welcher Art diese sein wird, kann man aus der Arbeit von K. Auwers und V. Meyer[1] über die Benzildioxime ersehen. Aus einigen Versuchen

[1] Ber. 1888, 784.

über diese Verbindungen halten diese Forscher sich berechtigt, folgenden Satz aufzustellen: „Für die Natur der Kohlenstoffvalenz folgt hieraus, dass zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome in zwei verschiedenen Arten gebunden sein können: in einer solchen, welche entgegengesetzte Rotation gestattet, und in einer anderen, bei welcher solche nicht stattfindet". Dieser Satz beruht ganz auf der, wie ich glaube, unberechtigten Deutung eines einzelnen Versuches. Bei der Einwirkung von Benzil auf Hydroxylamin bilden sich gleichzeitig zwei isomere Oxime, und man ist wohl berechtigt, einem von diesen Körpern die normale Constitution eines Dioxims zu geben. Für das zweite Oxim haben Auwers und Meyer unter vielen andern die Constitution



— „trotz ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit — geprüft und widerlegt". Bedenkt man aber, dass Knorr[1]) durch seine Untersuchung über das Verhalten von γ-Diketonen gegen Hydroxylamin den Beweis erbracht hat, dass zwei Carbonyle gleichzeitig auf ein Hydroxylamin einwirken können, so scheint es mir, dass ein ähnliches Verhalten bei dem Benzil doch nicht so unwahrscheinlich ist. Bei den γ-Diketonen rührt die Hälfte des austretenden Wasserstoffs aus dem Keton selbst her; es ist dies aber bei dem Benzil nicht möglich, und daher vollzieht sich die Reaction, indem auch die Wasserstoffe eines zweiten Hydroxylamins an der Reaction theilnehmen:



Wie beweisen nun Auwers und Meyer, dass diese nicht unwahrscheinliche Constitution des zweiten Oxims nicht die richtige ist? Durch einen einzelnen Versuch, und zwar

[1]) Ann. Chem. **236**, 296.

dadurch, dass durch Oxydation die nämliche, zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung entsteht. Diesem Oxydationsprodukt kann nach den Genannten nur die Constitution $\begin{matrix} C_6H_5-C=N-O \\ C_6H_5-C=N-O \end{matrix}$ zukommen; aber man wird vergebens in ihrer Abhandlung nach irgend einem Beweis suchen, dass der Körper in Wirklichkeit diese Constitution besitzt. Sollte ein Körper, der Sauerstoff an Sauerstoff gebunden enthält, nach den wenigen Analogiefällen, die überhaupt bezüglich einer derartigen Gruppirung bekannt sind, die Beständigkeit dieses Oxydationsproduktes zeigen? Wäre es nicht zu erwarten, dass ein solcher Körper bei der Reduction Wasserstoff aufnehmen würde, um wieder das Oxim zu geben? Ist die Bildung dieses Oxydationsproduktes bei der Einwirkung von Jod in der Kälte auf eine wässrige Lösung von $C_6H_4\begin{matrix} \diagup\diagdown O \\ CO \end{matrix}$ $CONa-CNa(NO_2)-C_6H_5$[1]) etwa ein Beweis für die angenommene Constitution, oder dafür, dass es bei der Vergasung vollständig in Phenylcyanat übergeht? Aber selbst wenn man diese Constitution annehmen wollte, ist die Bildung eines solchen Körpers aus einem Oxim, das die oben angenommene Constitution der zweiten Verbindung besitzt, durchaus unmöglich? Nimmt man die Hydroxylwasserstoffe durch Oxydation weg, so entstehen vierwerthige Stickstoffatome, die sicherlich sich bestreben werden, entweder drei- oder fünfwerthig zu werden. Ist unter diesen Bedingungen die Umlagerung von

$$C_6H_5-\begin{matrix} NO \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ NO \end{matrix}-C-C_6H_5 \quad \text{in} \quad C_6H_5-C\begin{matrix} N-O \\ \| \\ O-N \end{matrix}C-C_6H$$

schwieriger zu begreifen, als die Bildung eines solchen Körpers durch Einwirkung von Jod in der Kälte auf

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup\diagdown O \\ CO \end{matrix} \quad CONa-CNa(NO_2)-C_6H_5\,?$$

[1]) Gabriel, Ber. 1887, 1146.

oder, um bei den Oximen zu bleiben, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte auf

$$C_6H_5-CN(OH)-C_6H_5$$

die Verbindung $C_6H_5-CCl-N-C_6H_5$ sich bildet?

In Betracht der völlig unsicheren Grundlage, auf welcher Auwers und Meyer den oben citirten Satz aufstellen wollen, ist man wohl berechtigt, ihm einen wirklichen Werth abzusprechen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einige Missverständnisse meiner Arbeiten zu berichtigen. In einer Notiz über die Bromzimmtsäuren[1]) habe ich folgende Bemerkung gemacht; „Ohne näher darauf einzugehen, möchte ich doch hervorheben, dass in der van't Hoff'schen Hypothese nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird", Wislicenus[2]) macht hierzu folgende Bemerkung: „Der nun folgende Satz zeigt, dass Michael zwischen der Gährungs- und Para-Milchsäure etc. nur den Unterschied einer einzigen optischen Eigenschaft gelten lässt, die Abweichungen in den chemischen Eigenschaften, z. B. der Salze, aber ganz vergisst". Zur Klarstellung wird Folgendes aus van't Hoff's Broschüre[3]) citirt, welches sich auf die durch asymmetrische oder ungesättigte Kohlenstoffatome bedingte Isomerie bezieht: „Isomere Körper der angegebenen Art zeigen, wie vorauszusehen, keine Verschiedenheit des chemischen Charakters, im Gegentheil herrscht vollkommene Uebereinstimmung in ihren chemischen Reactionen. Die Unterscheidungsmerkmale solcher Körper werden als lediglich in einer mehr oder minder grossen Verschiedenheit einzelner physikalischer Eigenschaften bestehen". Der Zweck meiner Bemerkung geht aus dem folgenden Satz hervor: „Es scheint mir eine bedenkliche Annahme, dass die Constitutionen von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll, als die Con-

[1]) Ber. 1887, 550.
[2]) Wislicenus, S. 5.
[3]) A. a. O., S. 19.

stitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr da man nun weiss, dass die Natur jener optischen Erscheinungen von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist". Damit wurde gemeint, dass nicht, wie van't Hoff annimmt, verschiedene Configurationen derselben Constitution sich allein durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, sondern dass bei manchen auch Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten dadurch bedingt werden. Wie Wislicenus daraus schliessen konnte, dass ich die verschiedenen chemischen Eigensohaften der Gährungs- und Paramilchsäure vergessen habe, ist mir nicht verständlich.

Ferner meint Wislicenus, dass ich geometrische Gründe entweder nicht anerkenne oder für so unwahrscheinlich oder verwerflich halte, dass ihrer nicht erwähnt wird. Ich möchte auf folgenden Satz in einer schon vor mehreren Jahren[1]) veröffentlichten Notiz aufmerksam machen, worin es sich um Ringschliessen handelt: „Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Molekül; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Gebietes zu einer tiefern Einsicht der Constitution der organischen Verbindungen führen wird." Dass ich aber gezögert habe, die van't Hoff'sche Hypothese auf die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäurereihe anzuwenden, dürfte wohl durch diese Kritik seine Berechtigung gefunden haben.

Tufts College, Mass. U. S. A., im Mai 1888.

---

[1]) Ber. 1881, 2110.

Ueber das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin;

von

W. Pfitzinger.

Im Anschluss an die Arbeiten C. Beyer's über Condensationen aromatischer Amine mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe wurden die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen.

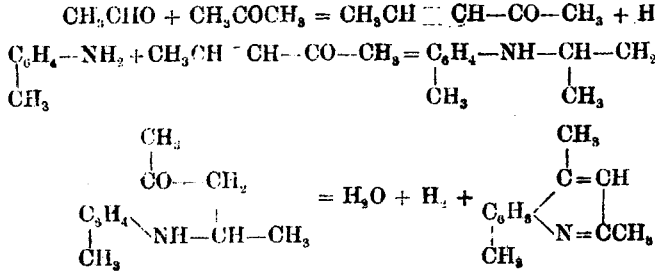
Wie C. Beyer[1]) gezeigt hat, condensirt sich Anilin mit einem Gemenge von Paraldehyd und Aceton in salzsaurer Lösung zu $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_7N + CH_3CHO + CH_3COCH_3 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + H_2.$$

Ersetzt man das Anilin durch das ihm homologe p-Toluidin, so erhält man ein Analogon jener Base, das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin.

Nimmt man nun mit Beyer an, dass aus Paraldehyd und Aceton zunächst Aethylidenaceton entsteht, dass weiterhin dieses Aethylidenaceton mit dem aromatischen Amin, hier p-Toluidin, ein dem Diacetonamin ähnlich constituirtes Condensationsprodukt liefert, und dass zum Schluss dieses letztere unter Verlust von Wasser und Wasserstoff in das entsprechende Chinolinderivat übergeht, so würde die Bildung der hier beschriebenen Base durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden können:

$$CH_3CHO + CH_3COCH_3 = CH_3CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2O$$



[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 393.

Ob bei der Condensation, wie bei der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese [1]), als Nebenprodukte secundäre aromatische Basen, etwa Monoäthyl-p-toluidin oder Isopropyl-p-toluidin entstehen, wurde nicht näher untersucht.

Im Folgenden sollen Darstellung und Eigenschaften des $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolins, sowie einige Salze desselben kurz beschrieben werden.

Die Base. $C_{12}H_{13}N$.

Ein Gemisch von 30 Grm. Paraldehyd und 40 Grm. Aceton wird unter guter Eiskühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann unter fortgesetzter Kühlung etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Die trübe, braun gefärbte, stark rauchende und fluorescirende Flüssigkeit wird nunmehr unter kräftigem Umschütteln zu einem Brei von 65 Grm. p-Toluidin und 130 Grm. rauchender Salzsäure gefügt, und das Gemenge unter häufig wiederholtem Schütteln 6—8 Stunden im Wasserbade erwärmt. Man verdünnt dann mit Wasser, treibt durch kurzes Kochen neutrale Condensationsprodukte des Acetons, resp. Aldehyds aus der sauren Flüssigkeit aus, übersättigt dieselbe schliesslich mit Alkali und destillirt aus der entstandenen Emulsion alles Flüchtige durch einen kräftigen Dampfstrom ab. Hierbei geht zunächst der Reaction entgangenes p-Toluidin — es ist an Geruch und Krystallform leicht zu erkennen — gemengt mit wenig der Chinolinbase über, und schliesslich diese selbst in fast reinem Zustande. Das rohe Basengemisch wird mechanisch vom Wasser getrennt, in absolutem Alkohol gelöst und in dieser Lösung mit einer gleichfalls alkoholischen, heiss gesättigten Auflösung von Pikrinsäure im Ueberschuss versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag des Pikrats der Chinolinbase bildet nach dem Absaugen, Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen leichte, grüngelbe Brocken, während sich pikrinsaures p-Toluidin als leicht lösliches Salz in den alkoholischen Mutterlaugen findet. Suspendirt man

[1]) Ber. 17, 1698.

das Pikrat in Wasser, so erhält man auf Zusatz von Natronlauge die freie Chinolinbase welche man zweckmässig von Neuem mit Wasserdampf übertreibt. Sie findet sich dann in dem Destillat in Form von compacten Massen oder feinen weissen Nadeln.

So dargestellt ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin fest. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und heissem 50procent. Alkohol. In Wasser ist es nur wenig löslich. Beim Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung fällt es als Oel aus, welches indess bald zu feinen, weissen Nadeln erstarrt, die bei 63°—64° schmelzen. Dieselben sind wasserhaltig. An der Luft beständig, verlieren sie im Exsiccator über Schwefelsäure schnell an Gewicht, nehmen aber beim nachherigen Stehen an der Luft den gesammten Verlust wieder auf. Aehnlich wie aus Wasser lässt sich aus 50procent. Spiritus die Base in weissen, glänzenden Nadeln erhalten, welche denselben Schmelzpunkt, beim Trocknen über Schwefelsäure indess ein etwas abweichendes Verhalten zeigen und deshalb an Stelle von Wasser vielleicht Alkohol gebunden enthalten.

Völlig wasserfrei ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin bei seiner grossen Verwandtschaft zum Wasser nur durch sorgfältiges Trocknen mit Aetzkali zu erhalten, indem man letzteres zunächst einige Tage mit einer ätherischen Lösung der Base und schliesslich noch einige Stunden mit der vom Aether befreiten geschmolzenen Verbindung auf dem Wasserbade zusammenbringt. Erst nach derartigen Operationen wurden auf die Formel $C_{12}H_{13}N$ gut stimmende Analysenwerthe erhalten. Indess gelang es mir nicht, die entwässerte Substanz völlig in den festen Zustand überzuführen, vielmehr haftete ihr hartnäckig ein Oel an, welches nicht zu entfernen war und eine sichere Schmelzpunktsbestimmung unmöglich machte.

Die entwässerte Base siedet bei 277°—278° (uncorr.) und bildet geschmolzen ein schwach gelbes, das Licht stark brechendes Oel, welches beim Erkalten zum grössten Theil zu schönen, oft beträchtlich grossen, glänzenden Tafeln er-

starrt. Dieselben trüben sich an der Luft unter Wasseraufnahme, wobei übrigens auch der ölig gebliebene Theil fest wird. Pulvert man nach einiger Zeit die Substanz und lässt man sie sich völlig mit Wasser sättigen, so schmilzt sie schliesslich bei 63°—64° und zeigt alle Eigenschaften des durch Krystallisation aus Wasser gewonnenen Produktes.

Die Base besitzt einen eigenthümlich süsslichen, entfernt an Pfeffermünze erinnernden Geruch und einen beissend bitteren Geschmack, den ihre Salze mit ihr theilen. Ihre Dämpfe verursachen eingeathmet ein Kratzen im Halse und heftigen Reiz zum Husten. Mit Wasserdampf ist sie ziemlich schwer flüchtig. Gegen salpetrige Säure ist sie völlig indifferent. Desgleichen erweist sie sich gegen Jodmethyl als tertiäre Base.

0,4632 Grm. der nach obigen Angaben gereinigten und sorgfältig getrockneten Verbindung lieferten bei der Verbrennung 1,4325 Grm. CO_2 und 0,3205 Grm. H_2O, entsprechend 84,35 % Kohlenstoff und 7,71 % Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$:	Gefunden:
C	84,17 %	84,35 %
H	7,62 „	7,71 „.

Salze.

Das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin vereinigt sich als starke einsäurige Base mit Säuren zu wohl charakterisirten, schön krystallisirenden und, soweit untersucht, meist wasserhaltigen Salzen.

Das saure Sulfat: $C_{12}H_{13}N.SO_4H_2+H_2O$.

Eine Lösung der Base in überschüssiger, heisser, 20-procent. Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner, weisser Nadeln, welche abgesaugt, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise das primäre Sulfat in zarten, weissen Nadeln oder auch grösseren rhomboëderähnlichen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100°—110° leicht entweicht. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol; es schmilzt, rasch erhitzt, bei 221°—222°.

1,0276 Grm. lufttrocknes, aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes Salz verloren beim Erhitzen auf 100°—110° 0,0594 Grm. an Gewicht, einem Wassergehalte von 5,78% entsprechend.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N . SO_4H_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,27%	5,78%.

0,9282 Grm. des getrockneten Salzes gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0,8095 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 36,67% SO_4H_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N . SO_4H_2$:	Gefunden:
SO_4H_2	36,44%	36,67%.

Chlorwasserstoff-Salz: $C_{12}H_{13}N . HCl + 2H_2O$.

Dieses Salz wird in ähnlicher Weise wie das saure Sulfat und zwar durch Auflösen der Base in heisser 18procentiger Salzsäure dargestellt. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem Brei weisser Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallirt werden. Das Salz ist in heissem Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich. Auf 240° erhitzt, ist es noch nicht geschmolzen. Sein Krystallwasser entweicht theilweise schon im Exsiccator über Schwefelsäure, vollständig bei 100°—110°, wobei die glänzenden Krystallnadeln matt werden.

0,8963 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—110° 0,1361 Grm. oder 15,18% Wasser.

0,9302 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz lieferten bei einer Chlorbestimmung 0,6388 Grm. Chlorsilber, entsprechend 16,99% Chlor.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N . HCl + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	14,78%	15,18%
	Berechnet für $C_{12}H_{13}N . HCl$:	Gefunden:
Cl	17,11%	16,99%.

Platindoppelsalz: $2[C_{12}H_{13}N . HCl] . PtCl_4 + 2H_2O$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz des salzsauren $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolins in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether so gut wie nicht löslich. Aus sehr viel heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser lässt es sich in Nadeln von gelber Farbe gewinnen, welche 2 Mol. Krystallwasser sehr fest gebunden enthalten. Von diesem entweicht bei 100°—110° noch keine Spur. Erst eine Temperatur von 125°—130° vermag es völlig auszutreiben.

0,4783 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen auf 125°—130° 0,022 Grm. oder 4,59% Wasser.

0,2085 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0513 Grm. oder 24,61% Platin.

0,4817 Grm. lufttrocknes Salz lieferten beim Glühen 0,1195 Grm. oder 24.85% Platin.

0,3967 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode 12,8 Ccm. Stickstoff bei 756 Mm. B. und 23°, entsprechend 3,62%.

Ber. f. $(C_{13}H_{12}N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	4,57 %	4,59%	—	—	—
Pt	24,68 „	—	24,61%	24,85%	—
N	3,56 „	—	—	—	3,62%

Bemerkenswerth ist, dass das entwässerte Salz beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit das gesammte Krystallwasser wieder aufnimmt.

0,4563 Grm. des bei 125°—130° getrockneten Salzes wurden über Nacht lose bedeckt stehen gelassen. Es war dann eine Gewichtszunahme von 0,0210 Grm. zu constatiren an Stelle von 0,0220 Grm., welche Zahl dem vorherigen Verluste entsprach.

Dichromat: $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$.

Dieses für Basen der Chinolinreihe charakteristische Salz entsteht leicht, wenn man eine Lösung der Base in Schwefelsäure mit Kaliumdichromat versetzt. Der ziegelrothe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschlag wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei schiesst das Salz in schönen, gelbrothen, oft centimeterlangen Nadeln an, welche beim Erwärmen über 150° unter Schwärzung sich allmählich zersetzen. Im Dunkeln aufbewahrt sind dieselben beständig, am Licht werden sie sehr bald missfarben. Eine Chrombestimmung bestätigte die Formel $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$.

0,9338 Grm. Salz hinterliessen beim Glühen 0,2542 Grm. Chromoxyd, welche Menge einem Chromgehalte von 18,66% entspricht.

Ber. f. $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$:		Gefunden:
Cr	18,69%	18,66%

Pikrat: $C_{12}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieses Salzes wurde schon oben bei Gelegenheit der Reinigung der Base gedacht. Es entsteht leicht als ein in

Alkohol, auch heissem, schwer löslicher Niederlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure. Aus heissem Alkohol, oder besser siedendem Aceton, in dem es weit löslicher ist, umkrystallisirt, bildet es schöne, grüngelbe, leichte Nadeln, welche, schnell erhitzt, constant bei 200°—201° schmelzen.

0,3182 Grm. Salz lieferten, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 21° und 754 Mm. B. 39,6 Ccm. oder 14,05 % Stickstoff.

	Ber. f. $C_{12}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	14,12 %	14,05 %.

Jodmethylat: $C_{12}H_{13}N . CH_3J + H_2O$.

Als tertiäre Base vereinigt sich das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin mit Jodmethyl zu dem Jodid einer quaternären Ammoniumbase. Diese Vereinigung erfolgt schon beim Stehenlassen eines Gemisches von Base und Jodmethyl in Aether, wobei sich das Additionsprodukt allmählich in gelben Nädelchen abscheidet. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Base in etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl ohne Verdünnungsmittel auflöst. Die zu Anfang klare Mischung trübt sich sehr schnell unter schwacher Erwärmung und geht bald in einen gelben Krystallbrei über. Man vollendet die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, verjagt schliesslich das überschüssige Jodmethyl, kocht den harten, gelben Rückstand mit Aether aus und krystallisirt das Ungelöste aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhält man schwach gefärbte, glänzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N . CH_3J + H_2O$, welche beim schnellen Erhitzen bei 225°—226° schmelzen, nachdem sie bei 100° gelb und später roth geworden sind. Ihr Krystallwasser entweicht bei 100°—110° leicht und vollständig, zum Theil auch schon im luftleeren Raum über Schwefelsäure. In beiden Fällen werden die vorher glänzenden und nur schwach gefärbten Krystalle matt und intensiv gelb. In heissem Wasser löst sich das Jodmethylat sehr leicht zu fast farbloser Lösung, in Alkohol dagegen mit gelber Farbe, in Aether ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung enthält vermöge ihrer intensiven Färbung augenscheinlich das wasserfreie Salz, welches auch auf Zusatz von Aether aus derselben

in gelben Flocken gefällt wird. Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodids mit Natronlauge, so scheidet sich zunächst ein gelber, zum Theil öliger Niederschlag ab, welcher aber beim Stehen in der alkalischen Flüssigkeit nach und nach in eine dunkelblaue, in Alkali unlösliche Masse übergeht.

0,5866 Grm. des lufttrocknen Ammoniumjodids verloren bei 100° —110° 0,0318 Grm. Wasser oder 5,42 %.

1,0076 Grm. des gleichfalls lufttrocknen Salzes ergaben bei einer Jodbestimmung 0,7127 Grm. Jodsilber, einem Jodgehalte von 38,22 % entsprechend.

	Ber. f. $C_{12}H_{13}N \cdot CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,44 %	5,42 %
J	38,33 „	38,22 „

Um das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin auf sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen, wurden einige qualitative Versuche angestellt. Dabei zeigte sich, dass Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur sehr schwer reagiren, während Chromsäure in Eisessiglösung sehr heftig, wahrscheinlich unter völliger Zerstörung der Base wirkt. Analog seinem Verhalten gegen andere Chinolinbasen war endlich zu erwarten, dass übermangansaures Kalium einen Pyridinabkömmling liefern werde. Dies scheint auch in der That der Fall zu sein. Behandelt man die Base auf dem Wasserbade so lange mit Permanganatlösung, als diese noch entfärbt wird, so erhält man eine Säure, welche, in neutraler Lösung mit Silbernitrat versetzt, einen weissen Niederschlag liefert, der in Ammoniak und Salpetersäure äusserst leicht löslich ist. Erhitzt man das trockne Salz, so bläht es sich sehr stark auf und entwickelt, besonders bei Gegenwart von Kalk, einen scharfen, pyridinartigen Geruch.

Auch über die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Base wurde gelegentlich eine nicht weiter verfolgte Beobachtung gemacht. Bei einem Versuche, die schwer zu entwässernde Verbindung in ätherischer Lösung mit Natrium zu trocknen, überzogen sich die blanken Natriumstückchen sofort mit einer dunkelbraunrothen Schicht. Nach einigen Wochen war die ätherische Lösung zu einem braunschwarzen Brei geworden. Derselbe enthielt indess, wie sein Geruch bewies, noch viel von der unveränderten Base. Eine genauere

Untersuchung dieser Erscheinung steht noch aus. Indess dürfte das Natrium, wie bei Chinolinbasen häufig, polymerisirend gewirkt haben.

Diese Arbeit[1]) wurde bereits im Jahre 1885 im Leipziger Universitätslaboratorium unter Leitung des Hrn. Prof. E. v. Meyer ausgeführt. Indess sah ich mich veranlasst, ihre Publication bis jetzt zu verschieben. Inzwischen ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin auch von Combes[2]) und zwar aus p-Toluidin und Acetylaceton dargestellt und kurz beschrieben worden.

In demselben Jahre[3]) begann ich eine Arbeit über Condensationen der Isatinsäure mit Ketonen zu substituirten Chinolincarbonsäuren. Ich vermochte damals die diesbezüglichen Versuche nur bis zu einer gewissen Grenze zu führen, bin aber im Begriff, dieselben jetzt wieder aufzunehmen und hoffe, in Kürze ausführlichere Mittheilungen darüber machen zu können.

Elberfeld, im Juni 1888. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.

Ultramarinblau auf nassem Wege;

von

F. Knapp.

(Fortsetzung.)

Die in einer vorhergehenden Mittheilung[4]) — über das Blau nach Art des Ultramarin auf nassem Wege — erbrachten Thatsachen führen auf folgendes wesentliche Ergebniss:

Die Stoffe, mittelst derer sich dieses Blau durch Behandlung mit Natronschwefelleber, resp. einem Gemische von Natriumcarbonat und Schwefel, hervorbringen lässt, können ihrem quantitativen wie qualitativen Bestande nach in weitem

[1]) Vorläuf. Mittheil. Dies. Journ. [2] **32**, 240.
[2]) Compt. rend. **106**, 142—145.
[3]) Dies. Journ. [2] **33**, 100.
[4]) Dies. Journ. [2] **32**, 375.

Spielraum wechseln. Das Blau lässt sich hervorbingen mit natürlichem Thon, mit künstlich durch Fällung erzeugten Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde in anderen Verbindungsverhältnissen; es lässt sich ebenso hervorbringen mit den einzelnen Bestandtheilen des Thones, mit Kieselerde für sich, wie mit Thonerde für sich; es entwickelt sich, wenn man dem Thonerdesilicat das Borat substituirt; es gelingt endlich auch mit Körpern gänzlich verschiedener Natur, die mit den genannten in keinerlei Beziehung zu bringen sind, noch irgend welche Analogie zeigen, wie mit dem dreibasischen Calciumphosphat. Mit einem Worte, ein bestimmter chemischer Bestand, eine bestimmte chemische Constitution der verwendbaren Körper ist zum Zustandekommen jenes Blau in keiner Weise erforderlich; es genügt, wenn der zur Hervorbringung desselben dienende Stoff sich in einem gewissen Molekularzustand befindet, der die Zugänglichkeit für die in Wirkung tretenden Reagentien in seine Masse verbürgt. Dieser Zustand erfolgt bei dem natürlichen Thon durch Aufschliessung, und ist den übrigen Stoffen an und für sich eigen.

Im Gegensatze zu diesen mannichfaltigen Wechseln läuft durch alle Phasen der Bildung von jenem Blau als unerlässliche constante Bedingung die Gegenwart von Schwefelnatrium, der Schwefelleber, jenem aus Sulfat und höheren Schwefelungsstufen des Natriums bestehenden, durch Schmelzen erhaltenen Produkt aus Natriumcarbonat mit Schwefel, gleichviel ob dies von vornherein als fertige Schmelze zugesetzt wird, oder aus den beiden Ingredienzien erst im Verlauf des Versuches sich bildet.

Die Natrium-Schwefelleber.

Wie aus den bekannten Untersuchungen von Schöne, von Böttger u. a. hervorgeht, fällt der chemische Bestand der als Schwefelleber bezeichneten Präparate je nach dem bei der Darstellung eingeschlagenen Wege — ob auf nassem oder trocknem, ob im geschlossenen Tiegel oder in einem Kohlensäurestrom geschmolzen — sehr abweichend aus. Gegenüber der vorliegenden Frage über die Entstehung des

Ultramarinblau auf nassem Wege, beruht das vorwiegende Interesse nicht sowohl auf der chemischen Constitution, als vielmehr auf dem besonderen Verhalten der durch Schmelzen gewonnenen Schwefelleber in hoher Temperatur.

Schmilzt man nach der herkömmlichen Vorschrift in einem Porzellantiegel ein Gemenge von gleichen Theilen Natriumcarbonat mit Schwefel bei eben zureichender Temperatur — wozu ein gewöhnlicher Bunsenbrenner vollkommen genügt — so entweicht bekanntlich Kohlensäure mit viel überflüssigem Schwefel, bis nach einiger Zeit ruhiger Fluss eintritt. Giesst man nun aus, so erscheint die gebildete Schwefelleber als ein gleichmässiger, tief schwarzer, wie Pech spiegelnder Fluss, und man erhält nach dem Erstarren eine sehr hygroskopische, amorphe Schmelze von muschligem Bruch und einer braunen, deutlich ins Grüne stechenden Farbe.

Die bei eben zureichendem Hitzgrad nach dem völligen Abschluss der Entwicklung von Kohlensäure und Schwefeldampf verbleibende Schmelze ist kein endgültiges Produkt. Sie giebt, wenn man mit allmählich gesteigerter Temperatur zu einem bestimmten höheren Hitzgrade gelangt ist, nochmals und aufs Neue Schwefel ab; sie wird mit dem Weggang desselben merkbar strengflüssiger und beginnt zu stocken. Beim Schmelzen im Porzellantiegel liefert ein Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel gegen 70% seines Gewichtes Schwefelleber. Insofern dabei die Temperatur nicht gut zu leiten und der Zutritt der Luft zur Schmelze nicht oder nur unvollkommen behindert ist, fällt die Ausbeute an Schmelze sehr schwankend aus, und ist dieser Weg wenig geeignet für die quantitative Beurtheilung jenes Phänomens von einer secundären Abscheidung des Schwefels; dagegen geht dies ohne besondere Schwierigkeit in folgender Weise: Man mischt etwa 1,5 Grm chemisch reines, trocknes kohlensaures Natrium in einem Mörser mit dem gleichen Gewicht Schwefelblumen aufs Innigste und füllt das Gemenge in ein spannenlanges, 10—12 Mm. weites hartes Glasrohr. In dem Mörser von glasirtem Porzellan (oder Achat) bleibt kaum etwas haften; zur Vorsicht spült man einigemal mit ein wenig Schwefelblumen nach. Die

eingebrachte Mischung im Glasrohr befreit man nun im Wasserbade von den letzten Antheilen Feuchtigkeit, welche sonst bei der nachfolgenden Schmelzoperation leicht Störung verursachen. Diese letztere Operation geht am besten für die anfängliche Schmelzung bei niederer Temperatur mit dem Bunsenbrenner, den man unter dem die Mischung enthaltenden Theil des Glasrohrs bewegt, während man dieses fleissig um seine Axe dreht. Für die Schmelze bei hoher Temperatur dient dann der Münkebrenner oder die Gebläselampe. Die Tiefe des Rohrs als Schmelzgefäss bei lose aufgesetztem Stöpsel, sowie der reichlich sich entwickelnde Schwefeldampf — gleiche Theile der Gemengtheile entsprechen einem entschiedenen Ueberschuss von Schwefel — schützen vor etwaiger Oxydation der Schmelze; der abgehende Schwefel bildet ein starkes Sublimat im oberen Theil des Rohrs, während die Schmelze den Bodentheil ausfüllt. Durch aufsteigendes Erhitzen des Rohrs mit Vorsicht in der Richtung von unten nach oben gelangt man dahin, die gewonnene Schmelze scharf von dem Schwefel zu trennen und diesen in den obersten Theil des Rohrs zu treiben, soweit er nicht ganz entweicht. Vor der Gewichtsbestimmung des Schmelzrückstandes muss das Schwefelsublimat natürlich beseitigt werden: sei es, dass man den Theil des Rohrs, woran er sitzt, abschneidet, oder dass man ihn nach dem Erkalten der Schwefelleber leicht erhitzt bis zum Schmelzen des Schwefels und diesen mit einem mit Fliesspapier umwickelten Glasstabe aufnimmt. Worauf es wesentlich ankommt, namentlich im Anfang, ist langsames, stetiges, gleichförmiges Erhitzen ohne den zum Abschluss des ruhigen Flusses eben erforderlichen Hitzgrad viel zu übersteigen.

Nach diesem Verfahren wurden von 100 G.-Th. reinem trocknem Natriumcarbonat nach einander erhalten:

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
170,5	166,4	167,5	168,6	166,8	167,9

G.-Th. Schmelzrückstand und zwar bei der zum völligen Abschluss der Reaction bis zum ruhigen Fluss hinreichenden Temperatur, welche noch unter der am Tage sichtbaren Rothgluth liegt — mit steigender Temperatur bleibt das

Gewicht eine Zeitlang constant, aber mit dem Eintritt der Rothgluth wird abermals Schwefel abgeschieden — in scharf abgegrenztem Vorgang und bleibt ein Rückstand zweiter Ordnung. Sein Gewicht betrug, wieder auf 100 G.-Th. Natriumcarbonat berechnet:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
151,4	150,8	151,1	150,6	148,7	151,2	150,6

Rückstand.[1])

Ein weiterer Abgang von Schwefel findet bei noch weiter gesteigerter Temperatur, selbst vor dem Gebläse, nicht mehr statt.

Die Menge des aus der fertig gebildeten Schwefelleber abgeschiedenen Schwefels beträgt sonach nur gegen 11 %. Seine Bedeutung für das Auftreten des Blau auf nassem Wege — welche weiter unten näher zu begründen sein wird — liegt nicht in seiner Menge, wohl aber in dem Umstande, dass er bei einer hohen, weit über seinem Siedepunkt liegenden Temperatur auftritt. — Auch auf eine andere später nachzuweisende Thatsache mag an dieser Stelle vorläufig hingewiesen werden, — auf die Thatsache nämlich, dass die Kaliumschwefelleber kein der Natriumschwefelleber analoges Verhalten zeigt.

Bei dem Schmelzen von Natriumschwefelleber im Tiegel, wie dies zum Zwecke der Erzeugung von Ultramarinblau auf nassem Wege geschah, sind die beiden Stadien des Vorgangs natürlich nicht mit der sichtenden Sorgfalt auseinander

[1]) Der Betrag von 167,9 Schmelzrückstand entspricht auf 3 At. Carbonat 533.9 G.-Th. Von dem Carbonat geht nur die Kohlensäure weg und verbleibt der Bestand von 3 At. Natrium mit 3 At. Sauerstoff in der Schmelze; werden diese vom Gewicht der letzteren abgezogen, so verbleiben 533,9—186 = 347,9 G.-Th. für deren Gehalt an Schwefel. Dieser entspricht nun $\frac{347,9}{32} = 10,9$ oder 11 At., wovon 1 At. Schwefel mit 1 At. Natrium auf das Sauerstoffsalz und mithin 10 At. Schwefel und 2 At. Natrium auf das Sulfid kommen. Die Schmelze erster Instanz besteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach aus 1 At. Natriumsulfit und 2 At. Fünffach-Schwefelnatrium. Das letztere würde dann in der Rothglühhitze, unter Abgabe von weiteren 2 At. Schwefel zu Vierfach-Schwefelnatrium. Der Schmelzrückstand müsste dann für den letzteren Fall 149,1 G.-Th. sein, während im Mittel 150,6 G.-Th. gefunden sind.

zuhalten, wie bei den quantitativen Bestimmungen. Das im Tiegel geschmolzene Produkt wird vielmehr, je nach dem Verlauf des Schmelzprocesses und der dabei herrschenden, sehr ungleichen Temperatur, mehr oder weniger die Verbindungen beider Stadien neben einander enthalten.

Für die vorliegende Frage von der Entstehung des Blau auf nassem Wege ist weiterhin das Verhalten der Natriumschwefelleber, wie sie zu den betreffenden früher mitgetheilten Versuchen gedient, bei Auflösung im Wasser von Interesse. Die concentrirte, gesättigte oder der Sättigung nahe Lösung erscheint frisch aufgeschüttelt allezeit im auffallenden Lichte dunkelgrün, etwas ins Braune gehend; die grüne Färbung rührt von einem in der Lösung schwebenden fein zertheilten Körper her, welcher im durchfallenden Licht tiefschwarz, in der rothen oder rothgelben Flüssigkeit grün erscheint. Er setzt sich in der concentrirten Lösung sehr schwer und unvollkommen, in verdünnterer Lösung dagegen vollständig als ein flockiger, wenig ins Gewicht fallender Niederschlag, von geringem Volum kaum mehr als hinreichend, den Gefässboden zu bedecken, von ebenfalls tiefschwarzer Farbe ab. In concentrirter Lösung hält sich der Niederschlag lange unverändert; nur bei mangelhaftem Verschluss und unvollständiger Füllung des Gefässes mischt sich ihm allenfalls etwas sich abscheidender Schwefel bei. Sucht man den schwarzen Niederschlag durch Decantiren unter wiederholtem Aufgiessen von Wasser von dem löslichen Theil der Schwefelleber zu trennen, so kommt man mit steigender Verdünnung, wenn die Waschwasser nur noch lichtgelb erscheinen, auf einen Punkt, wo sich der schwarze Niederschlag ziemlich rasch in einen graulichgelben umsetzt; dieser ist im Wesentlichen gewöhnlicher gelber Schwefel. Er hält sich also in verdünnten Lösungen nicht und ist durch blosse Decantation nicht in seinem ursprünglichen Zustande zu gewinnen. Bricht man dagegen mit der Decantation vor dem kritischen Grade der Verdünnung ab, lässt absitzen, giesst die letzte Lauge soweit thunlich ab und kocht den Rest mit dem Niederschlag mit Cyankalium, welches Schwefeleisen aufnimmt, so lässt sich der schwarze Niederschlag dann unzersetzt, sei es durch weiteres Decantiren oder Filtriren, abscheiden.

Der schwarze Niederschlag aus Schwefelleber.

Aller Schwefel, namentlich aber die Schwefelblumen, enthalten nachweisbare Mengen von Eisen; Chlorwasserstoffsäure entzieht ihm dasselbe, jedoch nur theilweise, nur soweit nämlich, als dasselbe zugänglich und nicht von den Schwefelpartikeln eingeschlossen ist. Je nachdem man nun vorher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat oder nicht, geht das Eisen ganz oder theilweise mit in die Schwefelleber. Die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags beim Auflösen derselben im Wasser hat insofern nichts Auffallendes. Ein erheblicher Antheil jenes Niederschlags widersteht aber selbst der wiederholten Behandlung mit Cyankalium. Dieser vom Schwefeleisen befreite Antheil, vorher so unbeständig und wandelbar, ist nun ein äusserst beständiger, in verdünnten Lösungen von Schwefelleber, in blossem Wasser, bei Abschluss oder Zutritt der Luft unwandelbarer Körper, der selbst starken zersetzenden Agentien widersteht. Er erscheint nach wie vor der Behandlung mit Cyankalium in der Flüssigkeit als schwarzer Schlamm; gewaschen und getrocknet als zartes schwarzes Pulver.[1]) In diesem Zustande unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen die für den Reflex des Lichtes passend gelagerten Theilchen einen lebhaften metallischen Glanz in einer hellen, dem Antimon ähnlichen Farbe. Nach langem Stehen unter Wasser nimmt der Körper eine etwas mehr körnige Beschaffenheit an; aber auch dann ist nichts von krystallinischer Textur wahrnehmbar.

Der schwarze Körper ist, abgesehen vom Wasser, weder in Alkohol, noch in Aether, noch in Schwefelkohlenstoff löslich; auch nicht in fetten Oelen, selbst bei 200°. — In einer flachen Schale erhitzt, wird er bei einer Temperatur noch unter der sichtbaren Glühhitze mit einem Mal schwebend

[1]) Das Vorhandensein dieses schwarzen Körpers in der Schwefelleber aus (der immer natronhaltigen) Pottasche ist offenbar der Schlüssel zu der von den Apothekern vielbeklagten, einigermassen räthselhaften Erscheinung des grauen, durch Säure nicht entfernbaren Stichs, den die sog. Schwefelmilch, aus jener bereitet, so hartnäckig annimmt. Vergl. F. J. Otto, Lehrb. der anorg. Chemie 2, 1, S. 628.

und beweglich wie eine Flüssigkeit, so etwa wie man dies beim Brennen des Gypses beobachtet, nur ohne aufzuwallen; das schwarze Pulver erhebt sich etwas über den Boden des Gefässes unter sehr bemerklicher Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Eintritt der sichtbaren Glühhitze fängt der Körper Feuer und verbrennt mit Lichterscheinung, wie schon oben bei der Darstellung erwähnt. In einem engen, unten zugeschmolzenen Glasrohr stundenlang der höchsten Temperatur auf dem Bunsenbrenner ausgesetzt, zeigt der schwarze Körper keinerlei Veränderung; höchstens sieht man oberhalb am kalt gebliebenen Theil des Glasrohrs einen schwachen Hauch von Schwefel (vom Schwefelnatrium der Lösung her) sich anlegen, als subtilen Fleck von der Grenze der Wägbarkeit. Auf dem Gebläse bis zum Zusammenlaufen des Glases in strenger Gelbgluth ist das Ergebniss in nichts verschieden; der schwarze Körper ist — gehemmten Luftzutritt vorausgesetzt — bei allen Temperaturen bis zur vollsten Glühhitze beständig und nicht zu verflüchtigen. Er kommt dabei, selbst vor dem Gebläse, nicht einmal zum Erweichen, noch viel weniger zum Schmelzen, er behält vielmehr seine lose Beschaffenheit vollkommen bei.

Aber nicht bloss physikalischen, sondern auch chemisch wirkenden Kräften gegenüber bietet er einen bemerkenswerthen Widerstand. In kochender Lauge von ätzenden Alkalien (Kali, Natron) wird er in keiner Weise angegriffen. Er löst sich weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoff-, noch in Salpetersäure (in letzterer auch nicht durch Zusatz von Kaliumchlorat), noch in Königswasser. Hingegen schliesst er sich beim Schmelzen mit Kali, leicht und vollkommen beim Schmelzen mit Aetznatron und Salpeter auf; das Aufschliessungsprodukt, mit Wasser aufgenommen, wird von Chlorbaryum reichlich gefällt.

Der schwarze Schwefel.

Der schwarze Niederschlag ist das färbende Princip der Schwefelleber. Aus der Umwandlung desselben bei Gegenwart von Schwefeleisen in gelben Schwefel, aus der Thatsache, dass er beim Aufschliessen mit Salpeter und Aetz-

kali sich in Schwefelsäure umwandelt, sowie aus dem Umstande, dass er beim Erhitzen ohne Rückstand verbrennt, geht hervor, dass er Schwefel ist und zwar eine schwarze Modification des Schwefels. Sie ist dieselbe, die zuerst Magnus 1854 beobachtet hat.

Der schwarze Schwefel macht sich überhaupt jederzeit bemerklich, wenn gelber Schwefel eine Zeit lang gebrannt hat, er zeigt dann nach dem Erlöschen und Erkalten fast regelmässig einige wenige schwarze, anklebende Flocken, sparsamst vereinzelt. Natürlich, denn die Grundbedingung des Werdens, der Bildung des schwarzen Schwefels, kann in diesen Fällen nur ganz vorübergehend, ganz untergeordnet und nur gelegentlich obwalten. Diese Grundbedingung ist: plötzliche Einwirkung eines höheren Hitzgrades auf den gelben Schwefel, weit über seinen Siedepunkt. Lässt man auf einen vorher über der Lampe erhitzten Porzellandeckel ein Körnchen Schwefel fallen, so bleibt nach Verflüchtigung des Ueberschusses regelmässig ein schwarzer Fleck, meist ringförmig. Die Bildung des schwarzen Schwefels wird sehr erheblich gefördert durch die Gegenwart von Körpern, an denen er durch Adhäsion, durch Flächenanziehung haften kann. So genügt schon — wie Mitscherlich seiner Zeit nachgewiesen — Zusatz von 1—2 Hunderttausendstel Oel, in Aether gelöst, zum Schwefel, um die Ausbeute merklich, von 5 Tausendstel, um sie sehr erheblich zu vergrössern; lediglich durch die kaum wägbare Menge Kohle, die es hinterlässt. Das plötzliche Zusammentreffen mit heissen Flächen bleibt jedoch dabei immer noch das zumeist entscheidende Moment. Als man so geölten Schwefel bei einem vergleichenden Versuch auf einmal in den Tiegel eintrug, das anderemal in kleinen Antheilen nacheinander und in Pausen zur Vermeidung störender Abkühlung des geeigneten Hitzgrades, war die Ausbeute im zweiten Fall $2^1/_2$ Mal, selbst über 3 Mal grösser als im ersten; denn der Schwefel kam dann viel ausgiebiger mit den heissen Tiegelwänden in Berührung.

Neben Kohle sind ganz besonders noch Platin und Schwefelmetalle solche durch Flächenanziehung den schwarzen

Schwefel festhaltende Körper. In erster Linie das Schwefeleisen, welches ihn, man möchte fast sagen, förmlich gefangen nimmt. Das sogenannte Spencemetall, durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Schwefeleisen gewonnen, ist nichts weiter, als das Ergebniss einer solchen Gefangennahme, ein Gemisch von letzterem mit schwarzem, auch wohl noch unverflüchtigtem gelben Schwefel, ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt unter 200° liegt. Entzieht man dem feingeriebenen Spencemetall das Schwefeleisen auf passende Weise (durch Behandeln mit Säure, Cyankalium), so bleibt ein schwarzer pulverförmiger Rückstand, welcher im Ansehen und Verhalten ganz mit dem schwarzen Schwefel zusammenfällt.

Bei der Bildung des schwarzen Schwefels nach den verschiedenen besprochenen Arten — aus Natrium-Schwefelleber, nach Magnus, im Spencemetall — tritt er jederzeit, im Gegensatz von flockigen, vielmehr in feinkörnig compakten Theilchen oder in Blättchen auf, völlig opak, daher die tiefschwarze Farbe im durchfallenden Lichte. Nur in unmessbar dünnen Schichten erscheint er transparent mit reicher blauer Farbe. Dieselbe reiche Farbe zeigt der schwarze Schwefel, wenn er Gelegenheit findet, sich in farblosen Mitteln zu lösen. Dieses optische Verhalten bekundet sich namentlich in folgenden Erscheinungen in einleuchtender Weise.

In überhitztem Rhodankalium wird Schwefel durch Dissociation frei und zwar bei der hohen Temperatur in der schwarzen Modification. Dieser geht sofort mit dem feurig-flüssigen Cyankalium in blaue Lösung.

Hierher gehört namentlich auch jene glänzende, bereits früher erwähnte, frappante Erscheinung mit der reichen blauen Färbung des Borax mit Schwefelnatrium: im Fluss des Borax, also in hoher Temperatur, wird durch die zugesetzte Borsäure Schwefel frei als schwarzer Schwefel, der dann in dem Borat ein höchst günstiges Menstruum findet, das ihn in voller Farbenentwicklung blau färbt.

Ein weiterer, sehr belehrender Fall, der einfachste einer ganz directen Blaufärbung mit gewöhnlichem Schwefel, ist der

folgende: man schmilzt in einem Tiegel verknistertes Chlornatrium zu klarem Fluss und setzt dann kleine Brocken Schwefel hinzu (soviel, dass das fliessende Salz nicht erstarrt); der einfallende Schwefel bildet sofort einen tiefschwarzen Tropfen, der sich unter lebhafter Bewegung bald in dem flüssigen Salz als schwarze Trübung vertheilt und darin bei fortgesetzter Erhitzung nach einiger Zeit verschwindet. Giesst man vor diesem Zeitpunkte aus, so erstarrt das Salz zu einem grauschwarzen Fluss; wartet man mit Ausgiessen, bis die vom vertheilten schwarzen Schwefel getrübte Schmelze sich eben geklärt hat, so erstarrt das Kochsalz zu einem schön hellblau gefärbten, durchsichtigen Kuchen. Hellblau, weil das schmelzende Salz den schwarzen Schwefel nicht in dem Masse zu lösen vermag, wie dies geschmolzener Borax und geschmolzenes Cyankalium vermag. — Chlorkalium verhält sich ebenso wie Chlornatrium; Natriumsulfat färbt sich auf dem gleichen Wege eher besser, aber es bildet sich dabei viel Schwefelnatrium.

Lässt man Stückchen gelben Schwefels in einem mässig glühenden Platintiegel fallen, so hat man im Augenblick alle Phasen der Umwandlung des Schwefels vor sich: wo das Stückchen auffällt, bildet es einen rasch schwindenden schwarzen Tropfen, der dort eine schwarze Kruste hinterlässt, während der aufsteigende braune Dampf des Schwefels sich an der heissen Tiegelwand als lebhaft blauer Fleck niederschlägt. Auf dem erhitzten Porzellandeckel entstehen nur schwarze, nie blaue Flecken, weil die Flächenanziehung des Porzellans eben zu gering ist, um, wie die viel mächtigere des Platins, schon den Schwefeldampf blau auf sich niederzuschlagen. In ähnlicher Weise färbt sich gefälltes Schwefelblei oder natürlicher Bleiglanz blau, meist sehr schön und lebhaft blau, wenn man diese (in einer Atmosphäre von Wasserstoff, um alle Oxydation auszuschliessen) erhitzt und Schwefelstückchen darauf fallen lässt. Auch beim Durchleiten von schwefliger Säure, von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorwasserstoff durch ein Rohr mit erhitztem Bleiglanz erscheint die blaue Farbe, doch weniger lebhaft. Es genügt dazu, namentlich mit Chlorwasserstoff, ein sehr

mässiger Hitzgrad, nicht sehr weit über den Siedepunkt des Wassers.[1])

Der schwarze Niederschlag, wie er beim Auflösen der Schwefelleber fällt, ist in Wirklichkeit nicht so vollständig schwarz, als er sich ausnimmt. Die feinsten Partikeln sind schon, wenn auch in sehr geringem Grade, an den Kanten z. B. durchscheinend und zwar mit blauer Farbe. In der Masse gelangt dieses nicht zur Geltung, weil jene Partikeln zwischen und auf den übrigen ruhen, welche bereits zuviel Körper haben und darum schwarz sind. Von diesen schwarzen Partikeln geht aber natürlich kein Licht aus, welches, durch die feinsten transparenten hindurchgehend, als Blau wahrgenommen werden könnte. Diese Lage der Dinge ändert sich aber sofort, sobald durch Einmischung von farblosen Stoffen lichtzurückwerfende Zwischenlagen geschaffen werden. In der That erhält man — als weiteren Beleg, dass der

[1]) In der Silberscheideanstalt zu Lautenthal im Harze fällt schon beim Eintritt in die Werkstätte das überall verbreitete, alle umherliegenden Hüttenprodukte, alle Gezähe und einige Kessel bedeckende volle Ultramarinblau auf. Die Farbe sitzt auf bleiischer Unterlage aber nur auf der äussersten Oberfläche als unmessbar dünne Schicht. Die Entstehung dieses Blau gehört einer bestimmten Periode der Silberscheidung an, der Periode nämlich, wo das (bereits vom Abstrich gereinigte) Werkblei bei einer weit über den Schmelzpunkt gehenden Temperatur mit dem erforderlichen Zusatz von Zink unter Umrühren versetzt wird. Nach eingetretener Ruhe entwickelt sich auf dem Metallspiegel ein Farbenspiel, welches (wie beim Anlassen des Stahles) durch Roth und Violett ins volle Blau geht. Die blaue Schicht hält sich dann dauernd. Es lassen sich dann von der Oberfläche des Bleibades leicht dünne Bleibleche abziehen, auf deren Oberfläche die Farbe sitzt. Sofort mit dem Abziehen entwickelt sich das Farbenspiel und das Blau auf dem entblössten Metallspiegel aufs Neue, was sich beliebig oft wiederholen lässt. In anderen gleichnamigen Silberscheidungen ist dieses so zu sagen zudringliche Blau der Werkbleie nicht oder kaum bekannt, so z. B. in den Emser Bleiwerken. Jene blauen Bleiblätter, zusammengeballt und mit Borax geschmolzen, färbten diesen schwarzgrau, an einigen Stellen lichtblau. In einem mit Wasserstoff erfüllten Rohr erhitzt, entwickelte sich nachweisbar Schwefelwasserstoff, während das Blei blank wurde. Der blaue Ueberzug, metallurgisch bisher nicht erklärt, könnte demnach möglicher Weise ebenfalls schwarzer Schwefel als dünner, transparenter Anlauf sein.

schwarze Niederschlag das färbende Princip der Natronschwefelleber ist — mehr oder weniger deutlich blaue, mehr oder weniger ins Grau gehende Massen beim Zusammenreiben mit Kiesel- oder Thonerdegallerte. Nimmt man den schwarzen Niederschlag, wie er aus der Lösung von Schwefelleber eben fällt, so erhält man mit der Gallerte ein Produkt in Grau, mit eben deutlich wahrnehmbarem blauem Stich; entfernt man zuvor das beigemengte Schwefeleisen mit Cyankalium, so giebt der Rest — also der schwarze Schwefel — nunmehr ein blaues Produkt mit grauem Stich. Das Grau ist die Wirkung der derberen und opaken, das Blau die Wirkung der feinen, transparenten Partikeln. Letztere sind unglücklicher Weise nur viel zu spärlich vorhanden. Unterstützt man das Auge durch Unterlegen eines gelben Papiers, Brettes etc., so tritt das Blau sehr stark hervor und wird selbst bei Proben bemerklich, die sonst kaum mehr als grau erscheinen. Wäre es möglich, den schwarzen Schwefel bis zu dem sehr weit gehenden Grade der für die Transparenz erforderlichen Feinheit aller Theilchen zu zerreiben — wozu er indessen keineswegs günstig geartet ist —, dann wären die grau färbenden Theile ganz und gar in feinste transparente verwandelt; man wäre im Stande einen Ultramarin *per Synthesin* im handgreiflichsten Sinn des Wortes herzustellen. Die durch Zusammenreiben des schwarzen Schwefels mit Gallerten, als welche sich auch das Produkt der Fällung von Wasserglas mit Alaun sehr eignet, erhalten sich, natürlich in hellerem Ton, nach dem Trocknen auf unbestimmte Zeit. Gemische der Gallerten mit Schwefeleisen sehen, besonders bei einem gewissen Mischungsverhältniss, ebenfalls blauschwarz aus, aber die Farbe verschwindet, zum Unterschied von der mit dem schwarzen Schwefel hergestellten, rasch im Trocknen.

Erklärung des Ultramarinblau auf nassem Wege.

Die Vorgänge der Entstehung des Blau nach Art des Ultramarin auf nassem Wege sind nach Obigem unschwer in ihrem Zusammenhang zu übersehen.

Was zunächst das Auftreten des schwarzen Schwefels

in der Schwefelleber anlangt, so bildet sich derselbe dadurch, dass beim Schmelzen der letzteren gewöhnlicher Schwefel beim Weggehen rasch mit sehr heissen Theilen des Tiegels, namentlich den Wänden, oder mit sehr heissen schon geschmolzenen Theilen des Inhaltes in Berührung kommt. Der weggehende gewöhnliche Schwefel kann zum Theil der als Ueberschuss vorhandene sein, ist aber ganz vorzugsweise jener aus dem Schwefelnatrium mit steigender Hitze frei werdende, weil dieser bei seinem Austritt eine der Bildung von schwarzem Schwefel schon naheliegende Temperatur bei seinem Austritt mitbringt. Bei den Bestimmungen der quantitativen Ausbeute an Schwefelleber, wie sie oben beschrieben worden, ist die Bildung von schwarzem Schwefel schon schwer und nur durch Arbeiten mit sehr kleinen Mengen und vorsichtigstem Erhitzen zu vermeiden. Das Gegentheil findet statt beim gewöhnlichen Schmelzen von Leber im Tiegel. Hier ist die Wand und die unmittelbar daranliegende Masse unausbleiblich viel heisser, als das Innere; Theile der Schmelze werden bereits fertig und hoch erhitzt sein, während andere erst zum Fluss kommen. Beim Umrühren kommen dann beide rasch miteinander in Berührung, und der entweichende Schwefel findet an vielen Stellen Gelegenheit, in schwarzen überzugehen. Seine Menge kann natürlich nur gering sein, wie es ja in der That der Fall, zunächst schon wegen der lediglich gelegentlichen Bildung, aber auch weil stets ein Theil an der Oberfläche der schmelzenden Leber immer wieder verbrennt. Der schwarze Schwefel findet andrerseits in dem feurigflüssigen Schwefelnatrium ein gutes Lösungsmittel, welches ihn sofort aufnimmt. In der erstarrten Leber giebt der grüne Stich deutliche Kunde seines Daseins. Beim Lösen der Leber im Wasser fällt ein Theil heraus — bei zwei Versuchen nur 0,6, resp. 2,2 pro mille — während ein anderer, wohl nicht viel grösserer, gelöst bleibt, auch in der Kälte. Kommt diese Lösung, die eine schwache Färbeflotte vorstellt, mit Substraten in Berührung, so setzt sie schwarzen Schwefel, unter Entwicklung blauer Farbe, als dünnen Anflug auf die Oberflächen derselben ab; beim Calciumphosphat ohne weiteres, bei den übrigen Kiesel- und

Thonerdegallerten und aufgeschlossenem Kaolin erst nachdem sie vorher mit Schwefelnatrium erhitzt worden. Diese letzten Körper üben an sich nämlich keine hinreichende Flächenanziehung aus, und gewinnen eine solche erst durch das aufgenommene Schwefelmetall; denn Schwefelmetalle zeichnen sich ganz besonders aus durch physikalische Affinität zum schwarzen Schwefel. Diese Wirkung des Schwefelmetalls zeigt auch folgende Erscheinung recht deutlich: Erhitzt man in einem Rohr getrocknete Kieselgallerte etc. zur Rothgluth und lässt kleine Stückchen Schwefel darauf fallen, so bleibt dieselbe ungefärbt, es fehlt die hinreichende Flächenanziehung, ihn festzuhalten. Hat man dagegen die Probe vorher mit etwas Schwefelnatrium befeuchtet und getrocknet, so erhält man ebenso entschieden Blau, wenn auch nur sehr hellblau.

Schwarzer Schwefel von Magnus.

Es folgen hier noch zum Schluss die speciellen Nachweise der Uebereinstimmung im Verhalten des schwarzen Körpers aus der Natriumschwefelleber mit dem schwarzen Schwefel von Magnus.

Derselbe erhielt ihn durch wiederholtes Erhitzen des gelben Schwefels auf 300° und jedesmaliges rasches Abkühlen, ein Verfahren für die Darstellung so unvortheilhaft als irgend möglich. Es bildet sich dabei nur ebensoviel als nöthig, um sein Vorhandensein zu erkennen und dieses derart mit andern Schwefelmodificationen und mit diesen so innig vermengt, dass eine Reinscheidung kaum oder nicht mehr gelingt. Viel ergiebiger schon ist der Weg, den vorher mit etwas Oel (etwa 1,5 p. m.) abgeriebenen Schwefel in einen erhitzten Tiegel portionenweise einzutragen.[1]) Aber auch dieser Weg liefert nicht mehr als etwa 1% Ausbeute, noch dazu vielleicht mit der vom Oel hinterbliebenen Kohle behaftet.

Auf diese Art dargestellter schwarzer Schwefel zeigt in seinem Verhalten keinen Unterschied, ob mit oder ohne Oel präparirt; ein etwaiger Gehalt an beigemengter Kohle aus dem Oel, der nur sehr gering sein kann, macht sich nicht besonders bemerklich. Sein Verhalten stimmt ganz in allen

[1]) Bekanntlich verdankt man diese Anwendung des Oels einer Beobachtung von Mitscherlich.

Stücken mit dem Verhalten des aus Schwefelleber gewonnenen schwarzen Körpers überein:

Beim Erhitzen des Schwefels nach Magnus geht gewöhnlich anfangs noch etwas von der Präparation anhängender gelber Schwefel unter Erweichen des Ganzen und Aufblähen fort. Mit steigender Temperatur giebt er schweflige Säure ab und wird — wenn vorher gepulvert — schwebend im Gefäss, wie Gyps beim Brennen. In der Glühhitze verglimmt er bei freiem Zutritt der Luft, ist aber im engen, unten geschlossenen Rohr beständig.

Er wird nicht angegriffen noch gelöst von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Salpetersäure unter Eintragen von Kaliumchlorat; er widersteht dem Königswasser. In kochender Aetznatron- oder Kalilauge, selbst concentrirter, wird er nicht verändert, aber von schmelzendem Aetznatron (Kali) aufgeschlossen.

Er ist unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff; ebenso in fettem erhitztem Oel.

Zusammengerieben mit Gallerte von Kieselerde oder Thonerde, namentlich von etwas steifer Consistenz, giebt er dieselben graublau gefärbten Gemenge, wie der schwarze Körper aus Schwefelleber; ja sie fallen noch kräftiger im blauen Ton aus, insofern der Magnus'sche schwarze Schwefel immer freier ist von Schwefeleisen, als der aus Schwefelleber.

Die Ungunst des Zufalls wollte, dass man dem schwarzen Schwefel zuerst auf den allerschlechtesten Wegen der Darstellung nahe kam; aber bessere sind zur Zeit nicht gegeben. Eingehende Kenntniss der Natur, der weiteren unterscheidenden und bestimmenden chemischen und physikalischen Eigenschaften, ist erst von der Auffindung einer für Menge und Reinheit des Präparates einigermassen befriedigender Methode zu erwarten.

Kalischwefelleber und deren Verhalten in Bezug auf Ultramarinblau.

Die Fabrikation von Ultramarin auf feurigem Wege im Fabrikbetrieb bedient sich bekanntermassen des kohlensauren Natriums als alkalischen Zusatzes zum Thon und Schwefel. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Kalisalz kein Ultramarinblau giebt und das Natriumcarbonat keineswegs zu

ersetzen vermag. Ganz das Gleiche gilt für das Blau auf nassem Wege. In der That besteht keine Analogie zwischen beiden Alkalien im Punkte der hier in Betracht kommenden Schwefelalkalimetalle.

Der Schwefelleber, aus kohlensaurem Kalium mit Ueberschuss von Schwefel geschmolzen, fehlt der grüne Stich der Natriumschwefelleber; sie ist im Gegentheil rein rothbraun. Beim Auflösen im Wasser setzt sie keinen schwarzen Bodensatz ab, und erscheint wegen Fehlen desselben niemals grün, sondern einfach rothbraun. Beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit gleichen Theilen Schwefel unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Natriumleber beschrieben, blieb nach Weggang des überschüssigen Schwefels in mehreren Versuchen, auf 100 Thle. Carbonat berechnet:

1.	2.	3.
159,2	160,1	159,8

Gew.-Thle. Leber.[1]) Dieses Gewicht bleibt bei weiterer Steigerung der Temperatur bis über die Rothgluth stabil; eine nachträgliche Zersetzung und Abgabe von Schwefel, wie bei der Natriumschwefelleber, findet nicht statt. Beim Schmelzen der Leber aus Kaliumcarbonat sieht man die Oberfläche sich alsbald mit einer dünnen, matten, krustenartigen Schichte bedecken, die beim Umrühren zerreisst und den darunter befindlichen glänzend schwarzen Fluss durchblicken lässt. Der mattschwarze Ueberzug verschwindet nach Kurzem. Wie man sieht, sind diese Erscheinung lediglich die Symptome ein und desselben zu Grunde liegenden Verhaltens: nämlich von der Unlöslichkeit des schwarzen Schwefels in schmelzender Kalischwefelleber. In Folge dieser Unlöslichkeit wird dieser in der Schmelze an die Oberfläche getrieben, verliert im Austritt aus der Masse seinen Schutz gegen die berührende Luft, der ihm durch Auflösung im Innern der Schmelze zu Theil würde, und verbrennt. Beim Lösen im Wasser findet sich kein schwarzer Schwefel mehr vor. Das färbende Princip ist bei Kaliumschwefelleber a limine ausgeschlossen.

Braunschweig, Juni 1888.

[1]) Nach der gewöhnlichen Annahme bildet sich bei dieser Kaliumsulfat (1 At.) und Fünffach-Schwefelnatrium (3 At.); darnach müssten 100 Thle. Carbonat liefern 160,9 Gew.-Th. Schmelze, was mit obigen Werthen nahe übereinstimmt.

Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen [1]);

von

E. Drechsel.

Vor etwa vier Jahren habe ich in einer Abhandlung über „Elektrolysen und Elektrosynthesen“ [2]) mitgetheilt, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Phenol, schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia mit Wechselströmen ausser der erwarteten Phenolätherschwefelsäure auch eine Anzahl anderer Produkte entsteht, von denen ich diejenigen, welche nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Phenols in der wässrigen Lösung zurückgeblieben waren, ebenfalls untersucht hatte. Schon damals war es mir aber aufgefallen, dass das abdestillirte Phenol einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besass, welcher auf die Anwesenheit eines anderen Körpers hinzudeuten schien; ich habe deshalb später dieses Phenol näher untersucht und will die gewonnenen Resultate im Folgenden kurz mittheilen.

Das erwähnte Destillationsprodukt war eine wässrige Flüssigkeit, in welcher ölige, etwas röthlich gefärbte Tropfen herumschwammen; durch Zusatz von Natronlauge wurden dieselben grossentheils, aber nicht völlig in Lösung gebracht, worauf der eigenthümliche aromatische Geruch stärker hervortrat. Nun wurde das Ganze mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und fractionirt. Bis 100° ging hauptsächlich Aether über, von 100°—174° nur wenig, von 174°—180° die grösste Menge (II), von 180°—190° der Rest (III), im Kölbchen blieben nur ein paar braune Tropfen. II und III besassen einen etwas unangenehmen Geruch, der aber auf

---

[1]) Aus den Berichten der K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. (Sitzung vom 14. Mai 1888) vom Verf. mitgetheilt. D. Red.

[2]) Dies. Journ. [2] 29, 229.

Zusatz von etwas Natronlauge verschwand und einem angenehmen, pfeffermünzähnlichen Platz machte; beide Fractionen schienen noch etwas Phenol zu enthalten, wenigstens färbte sich ihre wässrige Lösung mit Eisenchlorid schwach violett. Beide wurden daher vereinigt, in einem Scheidetrichter in wenig conc. Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Wasser theilweise wieder als Oel abgeschieden; die von diesem getrennte wässrige Flüssigkeit wurde (unter Zusatz eines Stückchens Zink um das Stossen zu vermeiden) abdestillirt bis keine Oeltropfen mehr übergingen, dann wurde das Destillat zu dem durch Wasser abgeschiedenen Oel gegeben und im Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Aether, welcher die Klärung wesentlich förderte, absitzen gelassen. Die ätherische Lösung wurde sodann durch Chlorcalcium entwässert und destillirt; nachdem der Aether entwichen, ging die übrige Flüssigkeit zwischen 153° und 178° über. Die wässrige Lösung derselben gab mit Millon's Reagens schöne Roth-Purpurfärbung, mit Bromwasser einen Niederschlag, aber mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch fractionirte Destillation konnte die geringe Menge Flüssigkeit, welche nach den angeführten Reactionen noch etwas Phenol zu enthalten schien, nicht zerlegt werden; eine Analyse derselben, welche Hr. Dr. L. Reese auszuführen die Güte hatte, ergab folgende Werthe:

0,3210 Grm. Substanz lieferten 0,8421 Grm. CO_2 = 71,54% C, und 0,3063 Grm. H_2O = 10,60% H.

Für einen Körper $C_6H_{10}O$ berechnet sich der Gehalt an Kohlenstoff zu 73,5%, an Wasserstoff zu 10,2% — Werthe, denen sich die durch die Analyse gefundenen so weit nähern, dass die Annahme, ein Körper $C_6H_{10}O$ sei der Hauptbestandtheil der vorliegenden Flüssigkeit, viel Wahrscheinlichkeit hat. Beiläufig möge noch erwähnt werden, dass ein Wassergehalt von 2% den Kohlenstoffgehalt auf 72% herabdrücken, den Wasserstoffgehalt aber nicht verändern würde, wonach die Anwesenheit einer kleinen Menge einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht $C_6H_{12}O$, vorauszusetzen ist.

Um eine etwas grössere Menge Substanz zur Verfügung zu bekommen, habe ich im vergangenen Herbst eine

neue Menge Phenol bei Gegenwart von schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia in wässriger Lösung der Elektrolyse mit Wechselströmen unterworfen und habe aus der resultirenden Lösung ebenfalls eine kleine Menge der aromatisch riechenden Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, abscheiden können, allein auch jetzt führte die fractionirte Destillation zu keinem Resultate, insofern als die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt zeigte und stets die oben angeführten, die Anwesenheit von Phenol andeutenden Reactionen gab. Da auch einige andere Trennungsversuche vergeblich waren, und ich vermuthete, dass hier ein ketonähnlicher Körper $C_6H_{10}O$ vorliegen müsse, so versuchte ich die Einwirkung von Phenylhydrazin, um vielleicht auf diese Weise zu einer krystallirenden Verbindung zu gelangen. Ich versetzte daher das Oel mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin, wobei Trübung und Erwärmung eintrat, und erhitzte einige Zeit im siedenden Wasserbade; dann fügte ich Eisessig hinzu und fällte die Lösung durch Eiswasser, wodurch ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Papier brachte ich denselben über Schwefelsäure unter verminderten Druck; leider zeigte sich aber der Körper sehr leicht zersetzlich, so dass er bald eine braune Färbung an der Oberfläche annahm. Deshalb unterwarf ich ihn nun, in der Hoffnung das ursprüngliche Oel wieder zu erhalten, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure der Destillation, allein mit den Wasserdämpfen gingen anfangs nur ein paar Tropfen eines nach Pfeffermünze riechenden Oeles über, später geringe Mengen blättriger Krystalle nebst einer gelb gefärbten, schön grün fluorescirenden wässrigen Lösung. Die Hauptmenge der Substanz schwamm in grossen schwarzen Tropfen in der verdünnten Säure im Destillirkolben umher, und erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Zunächst versuchte ich dieselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen; sie schoss beim Erkalten der heissen Lösung in kleinen rhombischen Täfelchen an, welche indessen sich im Lichte an der Oberfläche noch schwach bräunten. Bei der Analyse

der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt Hr. Dr. Reese folgende Werthe (I):

1. 0,2471 Grm. Substanz gaben 0,7680 Grm. CO_2 = 84,77 % C und 0,1695 Grm. H_2O = 7,62 % H.

2. 0,2323 Grm. Substanz gaben 15,3 Ccm. N bei 756,4 Mm. Druck und 5,5° = 8,00 % N.

Da die Bräunung der Substanz im Lichte und an der Luft darauf hinzudeuten schien, dass dieselbe noch nicht ganz rein sei, so dampfte ich die alkoholischen Mutterlaugen ein und reinigte die Substanz durch mehrmalige Sublimation im luftverdünnten Raume bei 140°—150°, nachdem ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte, dass das Sublimat aus Alkohol in genau denselben Formen unter dem Mikroskope auskrystallisirte, wie die nicht sublimirte Substanz. Die ursprünglich beabsichtigte Destillation mit Wasserdämpfen erwies sich als unthunlich, da die Substanz mit diesen zu wenig flüchtig war; das übergegangene Wasser hatte gelbe Farbe und schön grüne Fluorescenz. Zur Sublimation im luftverdünnten Raume diente mir mit bestem Erfolge ein kleines Fractionirkölbchen, an dessen Ableitungsröhre ein Glashahn angeschmolzen war; in das weite Rohr war mittelst eines Korkes ein nicht zu dünnwandiges Substanzröhrchen eingesetzt, welches bis in die Mitte der Kugel reichte und beständig von einem kalten Wasserstrom durchflossen wurde. Nachdem die Substanz in die Kugel gebracht war, wurde dieses Kühlrohr eingesetzt, die Luft mit einer Strahlpumpe ausgepumpt, der Hahn geschlossen und nun die Kugel in ein Paraffinbad versenkt, welches auf 140°—150° erhitzt wurde; im Laufe einiger Stunden setzte sich dann das Sublimat als eine dicke, schön krystallinische Schicht an das Kühlrohr an, und konnte nach dem Erkalten mit diesem herausgenommen werden. Das Sublimat bestand aus weissen Blättern, denen kleine gelbliche Oeltröpfchen aufsassen; die Menge der letzteren schien zu wachsen, als die Luft nicht möglichst vollständig ausgepumpt worden war, auch machte sich dann beim Oeffnen des Apparates ein deutlicher indolartiger Geruch bemerklich. Zur völligen Reinigung wurde das Sublimat aus heissem ca. 50procent. Alkohol

umkrystallisirt, abgesaugt und mit ca. 30procent. Alkohol. gewaschen, bis es rein weiss erschien. Jetzt bildete es prächtige Blättchen, die in heissem Wasser nur äusserst wenig, in Alkohol leicht löslich waren und bei 108° schmolzen; bei der Analyse derselben erhielt Hr. Dr. Siegfried folgende Zahlen (II):

1. 0,1582 Grm. Substanz lieferten 0,4895 Grm. CO_2 = 84,38% C, und 0,1086 Grm. H_2O = 7,63% H.

2. 0,2370 Grm. Substanz lieferten 18,3 Ccm. N bei 746 Mm. Druck und 16° = 8,82% N.

Die Werthe führen ebenso wie die oben mitgetheilten zu der Formel: $C_{12}H_{13}N$, für welche sich berechnen:

		Berechnet:	I.	II.
C_{12}	144	84,21	84,77	84,38
H_{13}	13	7,60	7,62	7,63
N	14	8,19	8,00	8,82
	171	100,00	100,39	100,83

In Analyse II stimmen, wie man sieht, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr gut mit den berechneten Werthen überein; die offenbar mit einem Fehler behaftete Stickstoffzahl habe ich nur angeführt um zu zeigen, dass die Substanz sauerstofffrei ist. Erwähnen will ich noch, dass die zur Analyse I dienende, nicht sublimirte Substanz in conc. Schwefelsäure gelöst mit etwas Salpetersäure versetzt eine schön dunkelgrüne Färbung annahm, welche beim Stehen allmählich in Gelb überging; die möglichst reine Substanz gab jedoch diese Reaction nur äusserst schwach, so dass sie vermuthlich nur einer Spur eines verunreinigenden Körpers zuzuschreiben ist.

Die Verbindung $C_{12}H_{13}N$ hat, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrocarbazol von Gräbe und Glaser, doch scheint sie mit diesem nur isomer zu sein, da dessen Schmelzpunkt bei 120° liegt. Gegen die Identität mit Hydrocarbazol spricht auch die Bildungsweise der Substanz, wenigstens wenn das Hydrocarbazol als ein Derivat des Diphenyls anzusehen ist.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, die Verbindung $C_6H_{10}O$, deren Vorhandensein in dem untersuchten Phenol

vermuthet wurde, selbst in reinem Zustande abzuscheiden, so wird doch deren Anwesenheit durch die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ bewiesen. Denn in Folge ihres unzweifelhaft ketonartigen Charakters reagirte die Verbindung $C_6H_{10}O$ mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O + C_6H_5 . N_2H_3 = C_{12}H_{16}N_2 + H_2O.$$

und das Hydrazid $C_{12}H_{16}N_2$ gab bei der Behandlung mit Säure einfach Ammoniak ab:

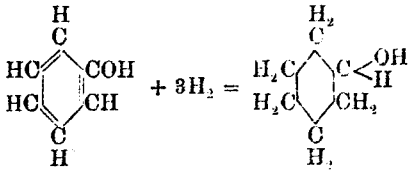
$$C_{12}H_{16}N_2 = C_{12}H_{13}N + NH_3.$$

Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ sehr einfach und ungezwungen, denn die vorausgesetzten Reactionen sind auch in anderen ähnlichen Fällen nachgewiesen worden. Die Verbindung $C_6H_{10}O$ ist mit Mesityloxyd isomer; ich schlage für dieselbe den Namen *Hydrophenoketon* vor, und für die Verbindung $C_{12}H_{13}N$ den Namen *Hydrophenanilid*.

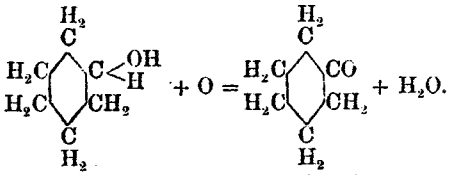
Die Bildung des Hydrophenoketons bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen ermöglicht nun auch die Erklärung der Entstehung der fetten Säuren aus dem Phenol bei demselben Processe. Wie ich in der angeführten Abhandlung gezeigt habe, bilden dieselben eine Reihe mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte, so dass ich schon damals vermuthete, sie möchten sämmtlich von Säuren mit C_6 (Capronsäure und Adipinsäure), welche unmittelbar aus dem Phenol hervorgingen, abstammen. Die Vermuthung fand eine kräftige Stütze in den Resultaten, welche mir später die Untersuchung der Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen[1]) gab, allein die Entstehung der Capronsäure selbst aus dem Phenol blieb noch unaufgeklärt, insofern als die Bildung eines Zwischenproduktes sehr wahrscheinlich, aber noch nicht nachgewiesen war. Jetzt ist diese Lücke ausgefüllt, denn das Hydrophenoketon ist ohne Zweifel dieses gesuchte Zwischenprodukt. Dasselbe entsteht aus dem Phenol auf ähnliche Weise, wie das Hexachlorbenzol

[1]) Dies. Journ. [2] 34, 135.

aus Benzol, indem durch Anlagerung von Wasserstoff alle doppelten Bindungen gelöst werden:

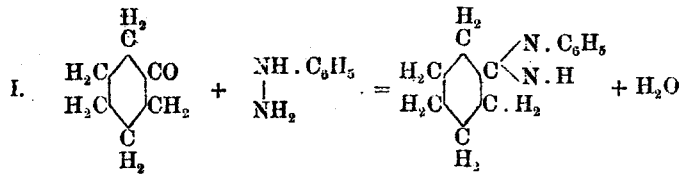


das Isocarbinol $C_6H_{12}O$ wird aber sogleich durch Oxydation in das Keton verwandelt:

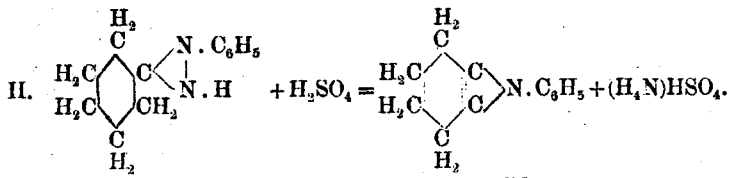


Hexahydrophenol Hydrophenoketon.

Die Ueberführung dieses letzteren in Hydrophenanilid ergiebt sich dann leicht aus folgenden Gleichungen:

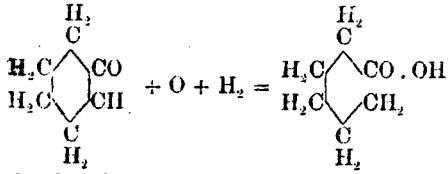


Hydrophenoketon Phenylhydrazin.



Hydrophenanilid.

Die Entstehung der Capronsäure aus dem Hydrophenoketon ist leicht verständlich, denn es bedarf zu diesem Zwecke nur einer Zuführung von $O + H_2$, wodurch der Ring gesprengt wird:



Hydrophenoketon Normalcapronsäure.

Zu den wenigen bekannten Beispielen von Umwandlung einer aromatischen Verbindung in eine fette haben die vorliegenden Untersuchungen ein neues hinzugefügt; in der Elektrolyse mit Wechselströmen haben wir ein Mittel gefunden, um das Phenol in Säuren der Ameisen- und der Oxalsäurereihe überzuführen. Wie ein Blick auf die oben entwickelten Formeln und Gleichungen lehrt, wird dieses Resultat durch Zusammenwirken von Oxydations- und Reductionsprocessen, resp. Anlagerung und Wegnahme von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen erreicht, und die lange Reihe von Produkten, welche bei dieser Art der Elektrolyse aus dem Phenol entstehen, lässt deutlich erkennen, dass in der geeigneten Verbindung von Oxydation und Reduction ein Weg gegeben ist, welcher, vom Phenol ausgehend, zu immer einfacheren, d. h. kohlenstoffärmeren Verbindungen führt und bei Kohlensäure und Wasser endet. Schon früher habe ich darauf hingewiesen[1]), dass die Verbrennung der Nahrungs- und Gewebsbestandtheile im Thierkörper jedenfalls auf demselben Wege erfolgt, denn einestheils sind intermediäre Stoffwechselprodukte bekannt, welche zu Nahrungsstoffen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Glieder der in diesen Versuchen erhaltenen Reihen fetter Säuren unter einander (man vergleiche z. B. Dextrose $C_6H_{12}O_6$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ mit Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, oder Buttersäure $C_4H_8O_2$ und Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$), und anderntheils wird auf diese Weise die Verbrennung complicirterer Moleküle zu Kohlensäure und Wasser so einfach und ruhig wie nur irgend möglich bewirkt. Wasserstoff und Kohlenstoff werden ein Atom nach dem andern herausgenommen, ohne dass ein plötzlicher totaler Zerfall

[1]) Dies. Journ. [2] 34, 150.

einträte; ein Molekül Buttersäure z. B. wird nicht durch gleichzeitige Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff plötzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, sondern dasselbe geht nach einander in Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unter stetiger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure über.

Aus den Versuchen mit Phenol lässt sich ferner entnehmen, dass dasselbe im Organismus behufs vollständiger Verbrennung erst in Körper der fetten Reihe übergeführt werden muss: kann der sogenannte Benzolring nicht gesprengt werden, so tritt die aromatische Verbindung als solche, resp. mit einer anderen gepaart, im Harn aus — findet aber die Sprengung statt, so fallen die gebildeten Fettkörper der vollständigen Verbrennung anheim wie sonst. Merkwürdig erscheint in dieser Beziehung auch die bekannte Thatsache, dass in manchen Fällen der aromatische Paarling den mit ihm verbundenen Fettkörper vor weiterer Zerstörung schützen kann, wie z. B. die Benzoësäure das Glykokoll. Wenngleich nun der angegebene Weg zur Verbrennung theoretisch auf alle organischen Substanzen anwendbar erscheint, so deuten doch gewisse Thatsachen darauf hin, dass dies für den thierischen Organismus nicht ohne Weiteres gilt, dass vielmehr in diesem behufs der Verbrennung verschiedener Substanzen verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Das bekannteste Beispiel für die Richtigkeit dieser Behauptung bietet der Diabetes; der Organismus des Kranken vermag noch sehr wohl Eiweiss, Fett, organische Säuren, Benzol zu oxydiren, nicht aber, oder wenigstens nicht in genügendem Maasse Zucker. Nencki und Sieber[1]) suchen den Grund dieser Erscheinung in dem Umstande, dass der Zucker, um verbrannt werden zu können, im Organismus erst in Säuren übergeführt werden müsse und dass die Fähigkeit hierzu dem Diabetiker abgehe; allein abgesehen davon, dass dieser oft auch Säuren (β-Oxybuttersäure) nicht mehr zu verbrennen vermag, sagt auch diese Annahme nichts Anderes aus, als dass behufs vollständiger Verbrennung

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 1.

verschiedener organischer Substanzen im Thierkörper verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Man kann deshalb aber auch nicht eine allgemeine Methode aufstellen, um das Oxydationsvermögen des Organismus überhaupt zu messen; Nencki und Sieber[1]) schlagen zu diesem Zwecke die Eingabe von Benzol und Bestimmung des im Harne ausgeschiedenen Phenols vor, allein ein derartiger Versuch kann über nichts weiter Aufschluss geben, als über die Fähigkeit des Organismus, *Benzol* zu oxydiren.

Schliesslich will ich noch auf zwei Punkte hinweisen, welche geeignet sind, die Aehnlichkeit der Processe in meinen Versuchen mit denen im Organismus noch deutlicher zu zeigen. Erstens hat sich bei allen Versuchen über Synthesen durch überlebende Organe (Schmiedeberg und Bunge; Kochs) als nothwendig herausgestellt, arterielles Blut zur Durchleitung zu benutzen, woraus man schliessen darf, dass ein Oxydationsprocess für das Zustandekommen der Synthese nothwendig ist; in voller Uebereinstimmung steht damit meine Synthese der Phenolätherschwefelsäure, denn auch für diese ist eine Oxydation mit nachfolgender Reduction erforderlich:

I. $C_6H_5.OH + HO.SO_2.OH + O = C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2O$,

II. $C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2 = C_6H_5.O.SO_2.OH + H_2O$,

wobei die Vereinigung des Phenols mit der Schwefelsäure das Werk des Sauerstoffs ist. Zweitens wird im Organismus aus Phenol zwar Brenzcatechin und Hydrochinon durch Oxydation gebildet, nicht aber Resorcin, und dem entspricht vollständig das Resultat meiner Versuche: Brenzcatechin und Hydrochinon konnten in der elektrolysirten Phenollösung leicht nachgewiesen werden, Resorcin dagegen nicht, trotz besonders darauf gerichteter Bemühungen. Dass eine so weit gehende Aehnlichkeit zwischen dem Versuche und den Vorgängen im lebenden Organismus lediglich auf Zufall beruhe, ist nicht wahrscheinlich, wohl aber die Annahme, dass in der That ersterer das treue Abbild der letzteren darstellt.

Leipzig, im Mai 1888.

[1]) Pflüger's Archiv **31**, 319.

Zur Elektrolyse mit Wechselströmen.

von

E. Drechsel.

In Nr. 25[1]) der Comptes rendus der Pariser Akademie der Wissenschaften findet sich ein Aufsatz der Herren Manoeuvrier und Chappuis „sur l'électrolyse par les courants alternatifs des machines dynamo-électriques", in welchem eine Anzahl Thatsachen als neu mitgetheilt werden, welche schon einige Jahre vorher von mir[2]), und zum Theil noch früher (1837) von De la Rive beschrieben worden sind. Von diesem Umstande habe ich am 28. Juni durch einen eingeschriebenen, des besseren Verständnisses wegen französisch abgefassten Brief den secrétaire perpétuel der Akademie, Herrn L. Pasteur, in Kenntniss gesetzt, ich habe diesen Herrn auch ersucht, meinen Brief in der Akademie zu verlesen und in den Comptes rendus zu veröffentlichen. Herr Pasteur hat es indessen bis heute (20. Juli), obwohl seitdem zwei Hefte der Comptes rendus erschienen sind, nicht für nöthig erachtet, mein Verlangen zu erfüllen, und die Herren Manoeuvrier und Chappuis haben zwar anscheinend von meinem Briefe Kenntniss genommen (sie citiren wenigstens in ihrer 2. Abhandlung vom 2. Juli die von mir Hrn. Pasteur bezeichnete Arbeit von De la Rive), allein auch sie erwähnen in ihrer 2. und 3. (9. Juli) Abhandlung nur die Arbeiten von De la Rive und von Bertin, die meinigen aber nicht. Hiernach gewinnt es den Anschein, als ob man in Frankreich meine Untersuchungen über Elektrolyse mit Wechselströmen mit Stillschweigen zu übergehen beabsichtigte. Da ich indessen sowohl für mich, als auch für meinen Schüler B. Gerdes grossen Werth auf dieselben lege, so weise ich an dieser Stelle ausdrücklich darauf hin, dass fast alle von den Herren Manoeuvrier und Chappuis

---

[1]) Vom 18. Juni d. J.

[2]) Dies. Journ. [2] **29**, 229, 1884.

bisher veröffentlichten Thatsachen in Betreff der Elektrolyse mit Wechselströmen bereits früher von mir beschrieben worden sind. Ich habe übrigens, um den genannten beiden Herren ihre weiteren Untersuchungen möglichst zu erleichtern, nicht verfehlt, meinem oben erwähnten Briefe an Hrn. Pasteur ein Verzeichniss der aus meinem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten über Elektrolyse mit Wechselströmen beizufügen.[1])

Zum Schluss noch einige Bemerkungen zur 3. Abhandlung der genannten beiden Herren: Sur les détonations qui se produisent spontanément dans l'électrolyse de l'eau par les courants alternatifs. Daselbst wird angegeben, dass diese Explosionen durch das Glühendwerden (incandescence) der Elektroden verursacht werden und völlig unterdrückt werden können, wenn man diese Erhitzung der Elektroden verhindert, indem man dieselben z. B. in beständiger Berührung (contact permanent) mit der Flüssigkeit erhält. Darauf habe ich zu bemerken, dass ich schon früher nachgewiesen habe, dass die betreffenden Feuererscheinungen nichts anderes als Oeffnungsfunken sind. Sie entstehen unter allen Umständen, wenn nur die Ströme stark und die Elektroden kurz genug sind; werden letztere durch dünne Stäbchen aus Wood'schem Metall gebildet, so treten die Explosionen auch ein und nach kurzer Zeit schmelzen die Stäbchen über der Flüssigkeit ab, der eingetauchte Theil derselben lässt aber keine Spur einer Schmelzung erkennen, kann also auch nicht „incandescent" gewesen sein. Für das Eintreten der Explosionen ist es auch durchaus nicht nöthig, dass die Elektrode mit dem in einer Glocke angesammelten Gase in Berührung kommt; benutzt man als Elektroden starke Platindrähte, welche von unten her in das Zersetzungsgefäss so eingeführt sind, dass man sie herausziehen und dadurch beliebig verkürzen kann, so kann man durch die Wechselströme zunächst eine starke Knallgasentwicklung an jeder hervorrufen. Verkürzt man

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 378; das. **22**, 476; B. Gerdes, das. **26**, 257; das. **29**, 229; das. **34**, 135; Beiträge z. Physiologie, C. Ludwig gewidmet, Leipzig, F. C. W. Vogel 1887, S. 1; dies. Journ. [2] **38**, 65.

nun eine Elektrode allmählich, so treten plötzlich die prächtigsten Feuererscheinungen ein, und die Gasentwicklung wird an dieser Elektrode sofort fast Null; denn sowie infolge der massenhaften Gasentwicklung die Flüssigkeit für einen Moment von der Elektrode abgehoben wird, tritt der Oeffnungsfunke ein und bringt das vorhandene Knallgas zur Explosion. Dass es sich hierbei wirklich um den Oeffnungsfunken handelt, geht endlich daraus hervor, dass man diese Feuererscheinungen an völlig unter die Flüssigkeit versenkten Elektroden auch durch gleichgerichtete Ströme erhalten kann, und zwar beliebig an der Anode oder Kathode, wenn die Poldrähte nur genügend kurz sind.

Leipzig, d. 20. Juli 1888.

Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen;

von

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt.**

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. der Wissensch. zu München.)

I. Untersuchung von Thomsen's Au_2Cl_4.

Vor längerer Zeit theilte Julius Thomsen mit, dass durch die Einwirkung von gasförmigem Chlor auf trocknes, pulverförmiges Gold sich ein Golddoppelchlorid von der Zusammensetzung Au_2Cl_4 bilde.[1])

Das Thomsen'sche Doppelchlorid wurde von den Verfassern genau nach Thomsen's Vorschrift wiederholt dargestellt und eingehender untersucht, ohne dass ein Chlorid von der constanten Zusammensetzung Au_2Cl_4 erhalten werden

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 337; Thermochem. Untersuchungen, **3**, 383.

konnte;[1]) aus diesen Versuchen war zu ersehen, dass bei der Reaction zwischen Chlor und Gold Aurichlorid, gemengt mit noch unangegriffenem metallischen Gold entsteht. Belege für die Existenz der Verbindung Au_2Cl_4 konnten nicht erbracht werden.

Vor Kurzem erschien nun eine neue Mittheilung Thomsen's[2]), in welcher er an der Existenz des Auroaurichlorides festhält und zugleich eine modificirte Methode zur Darstellung seines Doppelchlorides angiebt. Da nach den Resultaten unserer früheren Untersuchung die Existenz eines Au_2Cl_4 zu bezweifeln war, so interessirte es uns, die neue Darstellungsmethode für das Thomsen'sche Doppelchlorid aus eigener Anschauung kennen zu lernen; ausserdem führten wir nochmals einen Versuch nach dem zuerst mitgetheilten Verfahren aus.

Versuch I. Es wurde nach der ersten Methode Thomsen's das sogenannte Doppelchlorid dargestellt und besonders darauf gesehen, dass jederzeit ein bedeutender Chlorüberschuss im Rohre vorhanden war. Nach beendigter Reaction wurde zur Vorsicht noch einige Zeit Chlor über das Produkt, in welchem viele Aurichloridkrystalle deutlich zu erkennen waren, geleitet, dann eine Viertelstunde trockne Luft durch das Rohr gesogen, und der Gesammtinhalt des Rohres analysirt. Gefunden wurde in 100 Theilen:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	74,34	73,5
Cl	25,66	26,5

Die Analyse ergab also einen zu geringen Chlorgehalt, trotzdem dieses Mal grössere Mengen von Aurichloridkrystallen absichtlich nicht aus dem chlorirten Produkt entfernt worden waren.

Versuch II wurde nach dem modificirten Thomsen'schen Verfahren ausgeführt, und in einem Apparat, wie ihn J. Thomsen in seiner letzten Mittheilung (a. a. O.) beschreibt, das Gold chlorirt. Bei trocknem und sehr raschem

[1]) Ber. **20**, 2638—2640.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 105. (1888.)

Chlorstrom begann die Reaction nach gelindem Erwärmen und ging nach ungefähr einer halben Stunde zu Ende, während welcher Zeit der Apparat durch Watte gegen Abkühlung möglichst geschützt war. Zu bemerken ist, dass während des Chlorirens einige Centigramme des gebildeten Aurichlorids aus dem Apparat heraussublimirten.

Hierauf wurde eine Viertelstunde Luft durch den Apparat gesogen, derselbe über Natronkalk und conc. Schwefelsäure erkalten gelassen, und durch seine Gewichtszunahme nach der Operation die Menge des vom Gold aufgenommenen Chlors bestimmt. Daraus berechnet sich, dass das Produkt in 100 Theilen enthielt:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	73,3	73,5
Cl	26,7	26,5

Allerdings besass das unter diesen Bedingungen dargestellte Präparat annähernd die Zusammensetzung eines Au_2Cl_4, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass zu viel Chlor bei der Analyse gefunden wurde[1]), trotzdem durch das Wegsublimiren von Aurichlorid zu wenig Chlor hätte gefunden werden müssen. Das Resultat auch dieser Analyse spricht deshalb zum mindesten ebenso sehr dafür, dass das chlorirte Gold ein Gemenge von Aurichlorid mit unangegriffenem, metallischem Gold, als eine Verbindung Au_2Cl_4 von constanter Zusammensetzung ist.

Versuch III. Wie beim Versuch II wurde zunächst ganz nach der von J. Thomsen zuletzt angegebenen Vorschrift verfahren; es nahmen 5,0585 Grm. Gold 1,7106 Grm. Chlor auf. Das entstandene Produkt besass demnach folgende Zusammensetzung:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	74,7	73,5
Cl	25,3	26,5

[1]) Da der Procentgehalt für Chlor einfach durch Bestimmung der Gewichtszunahme des Apparates ermittelt wurde, ohne dass sonst eine Operation zur Ausführung der Analyse erforderlich war, so müssten die Werthe für Chlor und Gold sehr genau gefunden werden.

Es wurde zu wenig Chlor gefunden, trotzdem im Präparat Aurichloridkrystalle in grösserer Menge deutlich zu erkennen waren, so dass auch dieses Ergebniss die Annahme, dass durch Einwirkung von Chlor auf Gold Aurichlorid gebildet wird, gemengt mit mehr oder weniger unangegriffenem Gold, als die einfachste erscheinen lässt. Diese Annahme wird durch folgende Versuche bestätigt:

Versuch IV. Das chlorirte Gold wurde nach Beendigung von Versuch III im Apparat belassen und jetzt einige Zeit bei 70° im Chlorstrom behandelt. Nach Verdrängung des Chlors aus dem Apparat zeigten die ursprünglich angewandten 5,0585 Grm. Gold eine Chloraufnahme von 1,9904 Grm. Die Substanz, welche anfangs gelbroth war, besass nach dem Erwärmen auf 70° eine braune Farbe.

Versuch V. Der Apparat mit dem chlorirten Gold wurde abermals im Chlorstrom auf 70° zwei Stunden lang erhitzt, worauf 2,0015 Grm. Chlor aufgenommen waren.

Versuch VI. Nach fernerem, dreistündigem Erhitzen des Produktes im Chlorstrom auf 98° zeigte das Gold eine Chloraufnahme von 2,0196 Grm.

Versuch VII. Nach vierstündigem Erhitzen auf 105° —110° unter sonst gleichen Bedingungen wurden 2,0273 Grm. Chlor aufgenommen.

Versuch VIII. Hierauf wurde fünf Stunden bei 130° im Chlorstrome erhitzt; die Chloraufnahme betrug 2,0308 Grm.

Versuch IX. Fünfstündiges Erhitzen im Chlorstrom auf 160° ergab eine Gesammtzunahme des Apparates von 2,0430 Grm.

Versuch X. Schliesslich wurde fünf Stunden bei 190° Chlor über das Gold geleitet, und, nach Verdrängung alles freien Chlors aus dem Apparate, hatten die 5,0585 Grm. Gold 2,0687 Grm. Chlor aufgenommen.

Hiermit wurden die Versuche abgebrochen, da sich zeigte, dass unter wechselnden Bedingungen Produkte von wechselnder Zusammensetzung und in keinem Fall ein einheitlich aussehender Körper von der constanten Zusammensetzung Au_2Cl_6 gebildet wurde. Das nach Beendigung von

Versuch X erhaltene Präparat besass folgende Zusammensetzung:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	71,0	73,5
Cl	29,0	26,5

Alle diese Versuche beweisen, dass die einfachste Erklärung der Reaction zwischen Chlor und Gold die Bildung von Aurichlorid (gemischt mit unangegriffenem Gold) ist, zumal aus dem chlorirten Gold alles Goldtrichlorid durch Wasser ausziehbar ist. Sogar wasserfreier Aether entzieht alles Aurichlorid und es bleibt metallisches Gold zurück, wonach bis jetzt kein zwingender Grund zu der Annahme eines besonderen Chlorides — Au_2Cl_4 — vorliegt. Thomsen gelangte durch Folgendes zu der Ansicht, dass das chlorirte Gold als eine constante Verbindung aufzufassen sei. Er sagt im Band 13 (1876) dieses Journ., S. 338: „Da aber die Reaction oft wiederholt wurde, und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze noch bei niederer Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine grössere Chlormenge in die Verbindung hineinzubringen, so musste ich mich dazu entschliessen, das Produkt als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten. Ich wurde in dieser Annahme auch dadurch bestätigt, dass das Brom ein ganz analoges Verhalten zeigt."

Die oben mitgetheilten Versuche widerlegen sonach schliesslich auch den Grund, welcher Thomsen zu der Annahme eines Au_2Cl_4 veranlasste, denn nach Versuch II, IV bis X ist man leicht im Stande, Gold weiter zu chloriren als der Formel Au_2Cl_4 entspricht. Wie viel Chlor das Gold aufnimmt, hängt lediglich von der Einwirkungsdauer und von der Temperatur ab. Selbst jene Produkte, welche durch absichtlich gewählte Versuchsbedingungen annähernd die empirische Zusammensetzung Au_2Cl_4 besitzen, liessen mit unbewaffnetem Auge sichtbare Aurichloridkrystalle erkennen; durch Wasser wie durch wasserfreien Aether konnte auch diesem chlorirten Gold unter Zurücklassung von Metall das Aurichlorid entzogen werden.

II. Untersuchung von Thomsen's Au_2Br_4.

Brom zeigt gegen Gold ein ganz analoges Verhalten wie das Chlor, jedoch nicht im oben citirten Sinne Thomsen's, denn es entsteht Auribromid und nicht ein besonderes Doppelbromid von der Zusammensetzung Au_2Br_4.

Dieses ist ersichtlich aus unseren Beobachtungen über die Einwirkung von Brom auf Gold.

Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwicklung tritt eine starke Reaction ein, welche bei raschem Zufügen von Brom zu fein vertheiltem Gold ein Umherspritzen der Masse bewirken kann. Es wird bei dieser Reaction ein schwarzer Körper gebildet, der spröde ist und sich leicht zerreiben lässt. Behandelt man denselben abermals mit Brom, lässt den Ueberschuss des letzteren verdampfen und wiederholt diese Operation, bis das Reactionsprodukt keine Gewichtszunahme mehr zeigt, also kein Brom mehr aufnimmt, so besitzt dasselbe nach Analysen von J. Thomsen[1]) die Zusammensetzung eines Golddoppelbromides Au_2Br_4.

Zunächst wurde, der Analogie mit gasförmigem Chlor halber, die Einwirkung von Bromdampf auf Gold studirt und gefunden, dass nur ein kleiner Theil des Goldes in Auribromid übergeführt wird, der grössere Theil aber unangegriffen bleibt; es entstehen also auch hier Gemenge von Auribromid mit metallischem Gold. Zugleich zeigte sich, dass aus dem bromirten Gold selbst im Bromdampf kein $AuBr_3$ heraussublimirt werden konnte, während aus chlorirtem Gold beim Erwärmen im Chlorstrom leicht $AuCl_3$ sublimirt.[2])

Weit stärker wird das Gold angegriffen, wenn man es direct mit Brom übergiesst und nach Absorption desselben diese Operation mehrmals wiederholt.

35 Grm. Gold wurden bromirt, dann fein zerrieben, wiederum der Einwirkung von Brom unterworfen u. s. w.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 341. Thermochem. Unters. **3**, 386.

[2]) G. Krüss: „Ueber sublimirtes Aurichlorid". Ber. **20**, 211.

und zeigten nach der jedesmaligen Behandlung mit Brom eine gesammte Gewichtszunahme von:

I.	20,5 Grm. Brom	VII.	39,5 Grm. Brom
II.	22,0 „ „	VIII.	40,5 „ „
III.	24,0 „ „	IX.	40,5 „ „
IV.	33,0 „ „	X.	41,0 „ „
V.	37,0 „ „	XI.	41,5 „ „
VI.	38,5 „ „	XII.	41,5 „ „

Anfangs wurde das Brom tropfenweise zugesetzt, bis die erste heftige Reaction vorüber war, und dann über das bromirte Gold so viel Brom gegossen, dass dasselbe eben bedeckt wurde. Während das Brom zuerst rasch absorbirt wurde, nahm das Gold die letzten Mengen nur schwierig auf.

Schon nach der vierten Operation war die Frage, ob wirklich, wie Thomsen behauptet, Au_2Br_4 bei Einwirkung von Brom auf Gold sich bildet, entschieden, denn 35 Grm. Gold hatten bei viermaligem Behandeln mit Brom 33 Grm. Brom aufgenommen, während der Bildung von Au_2Br_4 eine Aufnahme von 28,48 Grm. Brom entsprochen hätte. Bei dieser Reaction entsteht also kein Auroauribromid, sondern Goldtribromid $AuBr_3$.

Wir erhielten nämlich aus 35 Grm. Gold 76,5 Grm. Auribromid, während nach Entstehung von Auroauribromid das Produkt nur ein Gewicht von 63,48 Grm. hätte besitzen dürfen; thatsächlich bestand dasselbe aus $AuBr_3$, dem nur 1,3% unangegriffenes Metall beigemengt waren. Immer bleibt bei der Operation etwas Gold unangegriffen, indem dasselbe, theils körnig-krystallinisch, von Brom überhaupt nicht angegriffen wird, theils durch Umhüllung mit schon gebildetem Auribromid der weiteren Einwirkung von Brom entzogen wird.

Das Bestreben des Goldes, wenn man es mit Brom zusammenbringt, geht dahin, die höchste Bromirungsstufe zu erreichen, ohne dass die Bildung einer Zwischenstufe durch einen constanten Punkt angedeutet wäre. Es verhält sich also in dieser Beziehung Gold Brom gegenüber gerade so, wie gegen Chlor; auch konnte aus allen durch Einwirkung von Brom auf Gold erhaltenen Produkten das Auribromid

durch Wasser wie durch wasserfreien Aether vollständig ausgezogen werden.

Die Analyse des oben erhaltenen bromirten Goldes wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt:

I. Etwas mehr als $1^1/_2$ Grm. Substanz wurden genau abgewogen und mit kaltem Wasser behandelt, worauf fast vollständige Lösung der Substanz eintrat; dies zeigte schon, dass keine niedere Bromverbindung des Goldes vorliegen konnte. Aus der dunkel rothbraunen Lösung setzten sich einige Goldflitterchen ab, welche das Brom als die gröbsten Partikelchen des angewandten Metalles nicht angegriffen hatte. Dieselben wurden abfiltirt, nach dem Glühen gewogen und ihr geringes Gewicht von der eingewogenen Substanz abgezogen, und so die Menge des in Lösung gegangenen Goldbromids mit 1,5859 Grm. berechnet. Aus dieser Lösung konnten durch schweflige Säure 0,7157 Grm. Gold gefällt werden.

II. 5,6110 Grm. des Goldbromids wurden in einem Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt und, nachdem alles Brom verflüchtigt, geglüht; es hinterblieben 2,5325 Grm. Metall.[1])

Es berechnet sich demnach der Goldgehalt dieses Bromids in 100 Thln. gleich:

	I.	II.	Berechnet für $AuBr_3$:
Au	45,12	45,13	45,14 %
Br	—	—	54,86 „

Auch aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Gold Auribromid ist, und dass sich hierbei nicht nach Thomsen Auroauribromid bildet. Es scheint demnach wohl berechtigt, das Auroauribromid, ebenso wie das Thomsen'sche Auroaurichlorid einstweilen wieder aus der Reihe der Halogenverbindungen des Goldes zu streichen.

München, Juni 1888.

[1]) Auch bei diesen Werthen der Gewichte für Goldbromid und rückständiges Gold wurde die kleine Correctur, welche durch die geringe Verunreinigung der Substanz durch metallisches Gold bedingt ist, angebracht.

Apparate zur quantitativen chemischen Analyse;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

I. Eine neue Bürette für Gasanalyse.

Das von mir vor ca. einem Jahr beschriebene Hydrometer[1]) zur Bestimmung von Metallen in Schlacken gestattet nicht blos diese Untersuchungen, sondern hat sich auch bei anderen analytischen Arbeiten als brauchbar und praktisch bewährt. So gelang es mir, bei Anwendung dieses Apparates die Bestimmung von Thallium[2]) in Salzen bequem, verhältnissmässig schnell und genau auszuführen. Neuerdings habe ich erfahren, dass das etwas abgeänderte Hydrometer auch einige bekanntere Apparate für die Gasanalyse ersetzen kann, ja sogar ihnen gegenüber besondere Vortheile bietet.

Der Apparat stellt sich in seiner neuen Form (s. Fig. 1 Taf. II) folgendermassen dar:

Die aus einer Glaskugel *A* von beinahe 100 Ccm. und einer daran befindlichen in $^1/_{10}$ Ccm. eingetheilten, ca. 80 Ccm. fassenden Glasröhre *B* bestehenden Bürette hat ihren Nullpunkt am Ende des kugelförmigen Theiles am Schlüssel eines Dreiweghahnes *a*. Sie endigt mit einem gutschliessenden Hahn *b*, dessen Bohrung ca. 5 Mm. weit ist. Seitlich führt die Bürette einen Ansatz *c*, der mit der Röhre einen Winkel von ca. 45° bildet und eine Schlauchverbindung mit der Niveauröhre *D* gestattet. Diese Niveauröhre ist von gleicher Weite wie der graduirte Theil der Bürette und in ihrem unteren Ende zu einer Kugel *E* von ca. 100 Ccm. aufgeblasen. Unterhalb des Hahnes *c* ist die Bürette ca. 0,5 Dcm.

[1]) G. Neumann, Z. anal. Chem. **1887**, S. 530.

[2]) G. Neumann, Ber. **1888**, S. 356 u. Ann. Chem. **244**, 340.

fortgesetzt. Oberhalb des Hahnes *a* befindet sich ein Glockentrichter, in welchen vermittelst Schliff eine 100 Ccm. fassende Röhre *F* eingesetzt werden kann. Am oberen geschlossenen Ende dieser zweiten Bürette liegt der Nullpunkt; auch führt sie seitlich einen Tubus, der wie *c* einen Winkel von 45° mit der Röhre bildet und durch Gummischlauch mit dem *D* ganz analogen Niveaurohr *G* in Verbindung steht. Dieser Apparat kann nun folgendermassen benutzt werden:

1. Hydrometer: Man beschicke ein ca. 200 Ccm. fassendes Kölbchen mit der zu zersetzenden Substanz und verfahre dann so, wie ich es früher beim Hydrometer angegeben habe.[1]) Um Unannehmlichkeiten durch falsche Hahnstellung während der Arbeit zu vermeiden, verschliesse man die Längsbohrung des Hahnes *a* mit Schlauchstück und Quetschhahn.

Sollte die Gasmenge weniger als 100 Ccm. betragen und somit die Kugel *A* nicht ganz erfüllen, so lässt sich dennoch die Messung mit Hülfe des Aufsatzes *FG* bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke schliesst man den Verbindungsschlauch von *FG* mittelst Quetschhahn und füllt *F*, indem man das geschlossene Ende nach unten hält, mit Wasser; alsdann giesst man gleichfalls Wasser in die Niveauröhre *G* und lässt, während man *F* tief stellt, *G* hebt und den Quetschhahn vorübergehend lüftet, alle eingesackte Luft aus dem Gummischlauch heraus. Die so vorbereitete Röhre senkt man, an der Mündung mit dem Finger verschlossen, in den mit Wasser gefüllten Glockentrichter ein und dreht sie im Schliff fest. Nunmehr wechselt man die Stellungen der Röhren *G* und *D*, bewirkt durch Hahn *a* Communication zwischen der kleinen und der grossen Bürette und lässt

[1]) Verzichtet man darauf, die Bürette auch als Bunte'sche Bürette zu gebrauchen (siehe weiter unten), so ist bei grossen Mengen von Gas eine oberhalb des Tubus *c* in den Apparat eingeblasene Kugel *C* von besonderem Vortheil, denn sie hindert dasselbe, falls es sich beim Kochen des Hydrometerinhaltes ausdehnt, am Uebersteigen in die Niveauröhre *D*. Aus analogen Gründen habe ich mir seit längerer Zeit auch an das untere Ende des Lunge'schen Nitrometers eine Kugel angeblasen und kann diese geringe Abänderung als sehr praktisch empfehlen.

durch sehr vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes zwischen *F* und *G* ganz allmählich das Gas in die Höhe steigen. Dieses Ueberführen des Gases gelingt bei gehöriger Ruhe und Vorsicht sehr gut. Ins Niveau stellen kann man nun direct mit *D* oder, wenn man den Quetschhahn lüftet, mit *G*.

Für Thalliumbestimmungen verwende man Kölbchen, wie sie früher a. a. O. beschrieben sind, nur mit dem Unterschiede, dass man ihnen statt 100 Ccm. 200 Ccm. Inhalt giebt.

2. Bunte'sche Bürette: Verschliesst man den Schlauch des Ansatzes *c* mit Quetschhahn und setzt in die Röhre unterhalb des Hahnes *b* mit Gummistopfen ein capillares Rohr ein, so ist die Bürette genau wie die Bunte'sche zu benutzen. (Siehe Fig. 1 *H*.) Sie gestattet aber noch den Vortheil, zum Schluss der Analyse durch einfaches Lüften des Quetschhahnes sofort ein Insniveaustellen zu bewerkstelligen. Dieses Verfahren ist, abgesehen von der Bequemlichkeit der Handhabung, auch noch insofern dem bei der Bunte'schen Bürette vorzuziehen, als bei dem neuen Apparat sich keine Luft in dem zur Niveauröhre führenden Gummischlauch einsacken kann, was bei jener aber sehr leicht passirt dadurch, dass der Schlauch beim Ueberstreifen über den unteren Theil oder dieser untere Theil selbst ihr Wasser heraustropfen lassen. Auch hier kommt dem Analytiker ganz besonders der Umstand zu statten, dass er mit grossen Mengen Gas arbeiten kann und trotzdem in dem Quantum des absorbirbaren Gastheiles unbeschränkt ist, indem er event. den Aufsatz *F* beim Ablesen zu Hülfe nehmen kann. Die Mess- und die Niveauröhre müssen für die Niveaueinstellung stets ein und dieselbe Flüssigkeit enthalten. (Ich mache auf diesen an sich selbstverständlichen Umstand hier ganz besonders aufmerksam, weil ich beim Unterricht im gasanalytischen Laboratorium ihn sehr häufig vernachlässigen sah). Aus diesem Grunde muss event. die Bürette in der beim Hydrometer beschriebenen Weise (siehe a. a. O.) ausgewaschen werden.

3. Zulkowsky'scher Stickstoffbestimmungs-Apparat, abgeändert von H. Schiff: Setzt man mittelst

Gummischlauch an den unteren Theil der Bürette ein gebogenes, sich verjüngendes und mit Quecksilber gefülltes Rohr (siehe Fig. *J*) und lässt Hahn *b* offen, so kann der Apparat direct mit der Verbrennungsröhre verbunden und ebenso wie der Schiff'sche Apparat benutzt werden.

4. Lunge'sches Nitrometer: Schliesst man Hahn *b*, so ist die Bürette ohne weiteres als Nitrometer zu gebrauchen. Als Zersetzungsgefäss benutze ich eine tubulirte Flasche *k* von ca. 150 Ccm. Inhalt, in deren Hals mittelst Gummistopfen sich eine ca. 100 Ccm. fassende Retorte *L* mit nicht enger Röhre befindet. Zum Gebrauch nimmt man die Retorte sammt dem Stopfen vom Kolben, bringt in diesen die Analysensubstanz, in jene die Zersetzungsflüssigkeit, schiebt den Stopfen, indem man beide Gefässe neigt, in den Kolbenhals, verbindet die Tubulatur mit der gefüllten Bürette mittelst Schlauch und lässt erst jetzt die Flüssigkeit in den Kolben fliessen. Diese Vorrichtung hat den Vortheil, dass sie, wenn nothwendig, Erhitzen der Substanz mit der Flüssigkeit ohne Gefahr für das Zersetzungsgefäss selbst gestattet. Sie empfiehlt sich ausserdem ganz besonders dadurch, dass sie von Jedermann ohne besondere Geschicklichkeit in kürzester Zeit selbst hergestellt werden kann.

II. Eine bequeme Filtrirvorrichtung.

Das Filtriren und Auswaschen bei den quantitativen Analysen ist sowohl zeitraubend als recht langweilig. Ein die Arbeit zum grössten Theil selbstthätig vollziehender Apparat muss daher dem analysirenden Chemiker willkommen sein, und eine solche Vorrichtung, welche von Herrn stud. Hagemann im hiesigen Laboratorium mehrfach mit Erfolg benutzt worden ist, mag im Folgenden beschrieben werden. (Siehe Fig. 2 Taf. II.)

Sie besteht aus einem Trichter *T*, welcher mit einem luftdicht aufgeschliffenen Deckel *D* verschlossen werden kann. Durch einen in den Tubus *K* des Deckels eingesetzten Stopfen führt das gegen die Trichterwand gerichtete, schwach spiralig gebogene Rohr *R*. Fliesst durch dieses Rohr eine

Flüssigkeit, so läuft sie in Windungen an der Wand des Trichters entlang, so dass also ein etwa sich darin befindliches Filter mit Niederschlag vollständig von der Flüssigkeit benetzt und ausgewaschen wird.

Für den Gebrauch befestigt man den Trichter mittelst eines gut schliessenden Gummistopfens auf einer Saugflasche, welche mit einer Saugpumpe in Verbindung steht. Das Rohr *R* des Trichters wird mit einem in die zu filtrirende Flüssigkeit reichenden Rohr verbunden und nun schwach gesaugt. Alsdann entsteht im Trichter ein luftverdünnter Raum, sodass die Flüssigkeit aus dem Gefässe in den Trichter fliesst. Es wird nun gerade so viel Flüssigkeit übersteigen, als Luft ausgesaugt wird. Durch Regulirung des Hahnes der Saugpumpe wird bewirkt, dass die Flüssigkeit im Trichter constantes Niveau behält. Um das Zerreissen des Filters zu verhüten, ist es zweckmässig, einen Conus von Platin- oder Pergamentpapier unter dasselbe zu legen.

III. Ein Tropftrichter mit Dreiweghahn. (Fig. 3 Taf. II.)

Eine in der analytischen Chemie häufig vorkommende Arbeit ist die Destillation im Dampf- oder Gasstrom. In den meisten Fällen, wie z. B. bei den Apparaten zur Bestimmung von Kohlensäure nach Classen[1]) oder nach Kolbe-Fresenius[2]) oder zur Bestimmung des Werthes von rohem essigsaurem Natron vom Verfasser[3]) etc. kann man an Stelle des aufgesetzten Scheidetrichters und der Gaszuleitungsröhre einen die Functionen beider verrichtenden Trichter anwenden. Es ist dieses ein Tropftrichter von beliebiger Grösse; er unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen dadurch, dass er je nach Hahnstellung durch einen Dreiweghahn an Stelle der gewöhnlichen die Communication der Trichterröhre mit dem kugelförmigen Theil und mit der äusseren Luft gestattet. Ferner ist ihm am Flüssig-

[1]) Classen, Handbuch der quantit. chem. Analyse, 3. Aufl. S. 44.
[2]) Fresenius, Anleitung z. quantit. chem. Analyse, 6. Aufl. S. 449.
[3]) Siehe folgende Abhandlung.

keitsreservoir statt des gewöhnlichen Glasstöpsels eine Röhre eingeschliffen, welche sich verjüngt und rechtwinklig umgebogen ist.

Dieser Apparat gestattet in folgender Weise zu arbeiten: Man setze mit Hülfe eines Gummistopfens den Trichter auf das Destillationsgefäss und befestige durch Kautschukschlauch am oberen Auslass des Trichters und an der Längsröhre des Hahnes ein T-Stück, wie die Figur zeigt. Dieses T-Stück führt zum Entwicklungsapparat desjenigen Gases, in dessen Atmosphäre man destilliren will. Sind die Längsbohrung des Hahnes und das Trichterrohr mit einander in Verbindung, so tritt das Gas direct in das Destillationsgefäss ein, und man kann während des Durchleitens den mit Quetschhahn abgeschlossenen Aufsatz herunternehmen und die Kugel mit Flüssigkeit füllen. Soll diese letztere in den Destillationskolben einfliessen, so setzt man die Kappe auf, öffnet den Quetschhahn und stellt die Communication zwischen Trichterkugel und Trichterröhre her.

Diese Einrichtung hat folgende Vorzüge gegen die bisher gebrauchten: Für zwei verschiedene Zuleitungen zum Destillationsgefäss ist nur eine Röhre in den Verschlussstopfen des Kolbens einzusetzen, was einerseits gestattet einen enghalsigen Kolben, z. B. bei der Kohlensäurebestimmung nach Classen, anzuwenden und ferner eine Stelle vermeidet, an welcher Undichtigkeit des Apparates auftreten kann. Ein grösserer Vortheil dieses Trichters liegt aber darin, dass beim Zulassen der Flüssigkeit sich die Druckverhältnisse im Apparat nicht ändern und so bei Ueberdruck im Destillationskolben theils Entweichen von Gas durch die Trichterröhre, theils Herausschleudern von Flüssigkeit, z. B. conc. Schwefelsäure, durch den Trichter, wodurch bisher mitunter arge Verletzungen des Arbeiters hervorgerufen wurden, vermieden ist.

IV. Eine Literflasche mit Aufsatz. (Fig. 4 Taf. II.)

Im Anschluss an die genannten Apparate theile ich noch kurz die Beschreibung einer von mir für bestimmte

Zwecke als recht vortheilhaft befundenen Literflasche mit. Sie besteht aus einem Kolben mit Marke, auf welcher, ähnlich wie bei der Drechsel'schen Waschflasche, ein Aufsatz geschliffen ist (siehe Figur). Diese Flasche gestattet bei Destillationen, bei denen das Destillat zur Titration benutzt werden soll, ohne Umgiessen der betreffenden Flüssigkeit (z. B. bei der Werthbestimmung des rohen essigsauren Natrons[1]) directes Auffüllen bis zu einem bestimmten Volumen.

Werthbestimmung des rohen essigsauren Natrons;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Die Fabrikation essigsaurer Salze zum Zweck der Darstellung concentrirter Essigsäure beschränkte sich in Deutschland bisher ausschliesslich auf die Gewinnung des holzessigsauren Kalks. Seit ca. $1^1/_2$ Jahren hat die Emde'sche Fabrik in Emdenau bei Wildungen, einerseits gezwungen durch ihre Lage weitab von kalkreichen Gegenden, andererseits weil Natriumacetat infolge seines höheren Procentgehalts an Acetat viel billiger zu transportiren ist und bei der Zersetzung sogleich concentrirte Essigsäure liefert, es für praktischer erachtet, statt der Kalksalze nach einem schon längere Zeit in Südfrankreich und Ungarn[2]) gebräuchlichen Verfahren essigsaures Natron aus Soda herzustellen. Mit dem Wechsel des Rohmaterials hat sich auch eine Aenderung in Bezug auf die analytischen Untersuchungen, welche den Fabrikbetrieb reguliren helfen, als wünschenswerth herausgestellt. Ich habe mich kürzlich mit diesem

[1]) Siehe folgende Abhandlung.

[2]) Z. B. Fabrik des Grafen Palfy in Felsö-Diós.

Gegenstande beschäftigt und theile im Folgenden die von mir nach dieser Richtung gewonnenen Erfahrungen mit.

Das rohe essigsaure Natron enthält neben dem essigsauren meist kohlensaures Natron, stark kohlenstoffhaltige empyreumatische Substanzen, Wasser und geringe Mengen von fremden Metallsalzen. Der Werth der Waare für den Consumenten richtet sich natürlich nach dem Gehalt an Acetat, daher muss es dem Fabrikanten angelegen sein, möglichst acetatreiches Salz herzustellen, d. h. so lange Rohessig auf Soda wirken zu lassen, bis wahrscheinlich alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Ob dies der Fall ist, darüber belehrt den Industriellen eine Kohlensäurebestimmung im Acetat und eine solche wird daher stets neben der Essigsäurebestimmung auszuführen sein. Da aber einerseits bei einem Ueberschuss, ebenso wie bei Mangel an Rohessig auch ein Herabdrücken an Acetatprocenten durch Verunreinigung des Materials mittelst der schmierigen Produkte des Rohessigs statt hat, und da auch andererseits die Gegenwart von vielen kohlenstoffhaltigen Substanzen das Produkt für den Gebrauch untauglich macht[1]), ist den oben genannten beiden Untersuchungen noch die Bestimmung des Gehaltes an theerigen Substanzen hinzuzufügen. Von den übrigen Verunreinigungen sind, abgesehen von der Ermittlung des Wassergehalts, nur ausnahmsweise nähere Bestimmungen erforderlich.

Zur Prüfung des Essigsäuregehaltes in Acetaten, besonders im Calciumacetat, sind bisher zwei verschiedene Methoden gebräuchlich gewesen, nämlich die sogen. *English commercial test* und die Destillationsmethode von R. Fresenius.

Die erstere beruht darauf, dass der essigsaure Kalk durch Behandlung mit Natriumsulfat in Calciumsulfat und Natriumacetat umgesetzt, dieses letztere dann durch Glühen in Natriumcarbonat übergeführt, und dessen Quantität titri-

[1]) Das essigsaure Natron wird zur Darstellung von conc. Essigsäure mit Schwefelsäure zersetzt; ist nun das Acetat mit Kohle, resp. fremden kohlenstoffhaltigen Substanzen gemischt, so entsteht bei dieser Einwirkung leicht schweflige Säure, welche die Essigsäure verunreinigt.

metrisch bestimmt wird. Harcourt Phillips[1]) hält dieses Verfahren bei essigsaurem Kalk für unzureichend, weil gewöhnlich durch die anwesenden fremden organischen Substanzen Calciumsulfat theilweise zu Calciumsulfid reducirt, und somit mehr titrirte Säure gebraucht wird, als dem essigsauren Salz entspricht. Dieser Umstand würde die Methode für die Bestimmung des essigsauren Natrons nicht unbrauchbar machen, da hier ohne Einführung von Natriumsulfat direct geglüht werden kann. Aber auch beim rohen essigsauren Natron erhält man nach dieser Vorschrift zu hohe Resultate, weil diesem Salz immer Carbonat beigemengt ist, entweder solches, welches von noch unzersetztem Rohmaterial (Soda) herstammt, oder solches, welches beim Abrösten der stets in dem rohen essigsauren Natron befindlichen Natriumverbindungen der sauren empyreumatischen Substanzen entsteht.

Das Destillationsverfahren liefert nach R. Fresenius[2]) und Harcourt Phillips genaue Resultate. Es besteht im Wesentlichen darin, dass in einer Retorte das essigsaure Salz mit Phosphorsäure zersetzt, nach Fresenius im Dampfstrom, nach Phillips direct destillirt und der Essigsäuregehalt im Destillat titrimetrisch ermittelt wird. Fresenius erwählte zur Zersetzung des Acetats die Phosphorsäure, an Stelle der früher gebräuchlichen Salzsäure oder Schwefelsäure, um Salzsäure-, resp. Schwefligsäure-Bestimmungen im Destillat zu umgehen, denn bei Gebrauch von Salzsäure geht solche leicht mit der Essigsäure über und bei Anwendung von Schwefelsäure kann diese durch die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen des Salzes zu der flüchtigen schwefligen Säure reducirt werden. Obgleich nun Phosphorsäure an sich nicht flüchtig ist, so wird doch in den meisten Fällen bei der Destillation ein Theil derselben mechanisch in die Vorlage übergeführt, und zwar wird um so mehr Phosphorsäure im Destillat beobachtet, je höher die Temperatur in der Retorte steigt, so dass also die Fresenius'sche Methode, nach welcher man bei der Temperatur des

[1]) Harcourt Phillips, Chem. News, **53**,181.

[2]) R. Fresenius, Z. anal. Chem. **5**, 315; **13**, 153; **14**, 172.

siedenden Wassers destillirt, in dieser Hinsicht bessere Resultate liefert, als das Phillips'sche Verfahren, nach welchem der Inhalt der Retorte bei der jedesmaligen Destillation durch Erhitzen mit der Flamme direct bis auf 5 Ccm. oder weniger concentrirt werden soll und somit verhältnissmässig stark erwärmt wird. Es lässt sich jedoch fast immer alle Phosphorsäure zurückhalten, wenn die nicht stark erhitzten Dämpfe aus der Retorte, bevor sie in den Kühler treten, eine mit Glaswolle gefüllte aufrechtstehende Röhre passiren und so gewissermassen filtrirt werden.

Beim essigsauren Kalk, welcher durch Phosphorsäure schwieriger zersetzbar ist als das essigsaure Natron, mag nur wenig Essigsäure verloren gehen, wenn man in der Retorte das Salz direct mit Phosphorsäure übergiesst und diese erst dann verstöpselt; beim essigsauren Natron aber sind unter diesen Umständen die Verluste zu gross, und daher halte ich es für nothwendig, in ähnlicher Weise, wie Phillips es gethan hat, die Säure und später das erwärmte Wasser durch einen verschliessbaren Trichter zur Substanz fliessen zu lassen. Phillips wendete einen gewöhnlichen Trichter an und verschloss denselben, indem er einen mit Gummi umgebenen Glasstab in die Trichterröhre schob. Diese Vorrichtung veranlasst, abgesehen davon, dass sie äusserst unbeholfen ist, leicht Fehler bei der Analyse, denn es können während des Eingiessens durch die ziemlich weite und kurze Röhre des Trichters Gasblassen entweichen, ein Fall, der besonders vorkommen wird, wenn nach der ersten Destillation wieder warmes Wasser in die Retorte gegossen wird. Setzt man an Stelle der Phillips'schen Einrichtung einen gewöhnlichen, unten spitz ausgezogenen Tropftrichter, so ist jede Gefahr für Verluste ausgeschlossen.

Zur Prüfung auf die theerigen Produkte in gerösteten Acetaten sind bisher noch keine Vorschläge gemacht worden. Zwar geben Lightfoot[1]), Hager[2]) und E. Merck[3]) an,

---

[1]) Lightfoot, Chem. News 1861 (Nr. 104) S. 290.
[2]) Hager, Comentar zur neuen Pharmacopoe.
[3]) Merck, N. Jahrb. f. Pharm. 39, S. 1.

man solle den Gehalt an Empyreuma in solchen Salzen durch Titriren mit Permanganat feststellen, aber die theerigen Produkte des gerösteten essigsauren Natrons sind nicht allein Empyreuma, sondern im Wesentlichen Kohle, deren Quantum beim Titriren mit Permanganat nicht mitbestimmt werden kann, da dieses auf Kohle nicht wirkt. Diese Kohle und der Kohlenstoff der empyreumatischen Substanzen sind es hauptsächlich, welche bei der späteren Zersetzung der Salze mit conc. Schwefelsäure schweflige Säure entwickeln, und deshalb schlage ich vor, ausschliesslich den Kohlenstoffgehalt zu bestimmen. Es wird allerdings auch ein Theil des Wasserstoffes der empyreumatischen Produkte auf conc. Schwefelsäure reducirend wirken, doch ist seine Menge gegen das grosse Quantum Kohlenstoff so gering, dass man sie vernachlässigen kann, ohne grosse Fehler zu machen.

Unter Beobachtung der eben erwähnten Ueberlegungen und mit besonderer Berücksichtigung dessen, dass es für die Technik wünschenswerth ist, die Bestimmungen schnell und möglichst in ein und demselben Quantum Analysensubstanz zu machen, habe ich die bisher bekannten Verfahren in folgender Weise combinirt und modificirt.

Die Zersetzung wird in einem mit Kautschuckstopfen verschliessbaren Kolben *b* (siehe Fig. 5 Taf. II) von ca. 300 Ccm. Inhalt bewirkt. Durch den Stopfen führt ein Tropftrichter mit Dreiweghahn[1]) *k*, welcher Säurezufluss und gleichzeitig Strömen von Luft durch den ganzen Apparat gestattet. Fernerhin steht der Kolben durch ein spitzwinklig gebogenes, mit Glaswolle gefülltes T-Rohr *e* in Verbindung mit einem ca. 0,5 M. langen Liebig'schen Kühler *d*. Dem T-Rohr *e* ist eine Kugel eingeblasen und sein oberer Auslass durch Glas- oder Quetschhahn verschliessbar. An den Kühler reiht sich direct eine $^1/_2$ Lit.-Flasche mit aufgeschliffener Kappe[2]) *c* an, welche dann eine kleine *f* und drei grössere U-Röhren *g*, *h*, *i* nach einander angehängt sind. Das letzte U-Rohr ist mit einer Saugvorrichtung verbunden. Kolben *c*

[1]) Siehe vorige Mittheil. S. 89.
[2]) Vergl. S. 90.

soll die Essigsäure zurückhalten, die mit Natronkalk gefüllten Röhren *h* und *i* die in *g* durch mit Schwefelsäure benetzte Glasperlen getrocknete Kohlensäure in sich aufnehmen und *f*, welches verdünnte Methylorangelösung enthält, nachweisen, dass keine Essigsäure aus dem Kolben *c* entweicht.

Nachdem der Zersetzungskolben mit ca. 2,5 Grm. Substanz, der $^1/_2$ Lit.-Kolben mit Wasser beschickt und der Apparat vollständig zusammengestellt ist, regulire man die Saugvorrichtung so, dass ein langsamer, in der Waschflasche *c* durch Natronlauge von Kohlensäure gereinigter Luftstrom durch den Apparat streicht. Dann lasse man, indem fernerhin Luft durchgesogen wird, mittelst des Trichters *k* 30 Ccm. Phosphorsäure (spec. Gew. 1,12) einfliessen und destillire mit Hülfe eines Chlorcalciumbades, dessen Maximaltemperatur 130° nicht übersteigt, die entbundene Essigsäure ab. Die aus dem Zersetzungskolben abdestillirte Flüssigkeit wird so oft durch je 25 Ccm. siedendes Wasser ersetzt, bis an dem Auslass von *e* nicht mehr saure Dämpfe auftreten. Nach ca. $1^3/_4$ Stunden ist die Destillation beendigt. Man ermittelt alsbald die Kohlensäurezunahme der Natronkalkröhren und bestimmt in 50 Ccm. des im $^1/_2$ Lit.-Kolben zur Marke aufgefüllten Inhalts mit $^1/_{30}$-Normalnatronlauge den Essigsäuregehalt. Als Indicator empfiehlt sich hierbei Phenolphtaleïn zu nehmen.[1])

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in dem Zersetzungskolben hängt man diesen direct an den Kühler des Classen'schen Apparates[2]) und ermittelt in bekannter Weise die Kohlenstoffmenge durch Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Nach diesem Verfahren wurden von Hrn. stud. Emde im hiesigen Laboratorium eine Reihe Analysen von geröstetem essigsauren Natron ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

---

[1]) Es sei mir gestattet, anhangsweise hier zu erwähnen, dass in der rohen (gefärbten) Essigsäure der Säuregehalt besser unter Anwendung von Uranin, als mit Hülfe von Fluoresein zu bestimmen ist.

[2]) Siehe Classen, Lehrb. d. quantit. Analyse, 3. Aufl. S. 228.

Essigsäure	Kohlensäure	Kohlenstoff
	I. Sorte.	
40,4 %	2,7 %	—
40,6 „	2,7 „	0,72 %
40,2 „	2,9 „	0,62 „
40,2 „	2,9 „	—
40,4 „	2,7 „	0,67 „
	II. Sorte.	
53,3 %	2,7 %	0,8 %
53,0 „	2,7 „	—
53,0 „	—	—
	III. Sorte.	
45,0 %	3,2 %	7,5 %
45,0 „	2,8 „	—
45,0 „	3,1 „	7,3 „

Ueber die Phenacetursäure und ihre Derivate;

von

Eduard Hotter.

Die Phenacetursäure wurde zuerst von E. und H. Salkowski[1]) im Harne von Kaninchen und Hunden, welche mit der Nahrung phenylessigsaures Natron erhielten, aufgefunden. Später hat Giacosa[2]) dieselbe Säure nach Eingabe von Benzylcyanid erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass er den Identitätsnachweis mit der Säure Salkowski's nicht ausführen konnte. Von physiologischer Bedeutung war das Auffinden der Phenacetursäure im Pferdeharne[3]), indem dadurch der Beweis geliefert war, dass auch die Hippursäure, sofern diese überhaupt aus dem

[1]) Ber. 1879, 654.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, 105.
[3]) E. Salkowski, das. 9, 229.

Eiweiss und nicht aus den mit der Nahrung eingeführten aromatischen Substanzen hervorgeht, der pankreatischen Fäulniss von Albuminstoffen im Darmkanale ihre Entstehung verdankt. Vor noch nicht langer Zeit konnte man für das Vorkommen der Hippursäure im Harne des Menschen und der Fleischfresser selbst bei ausschliesslicher Fleischnahrung keine befriedigende Erklärung finden. Nachdem jedoch E. und H. Salkowski[1]) nachgewiesen hatten, dass nicht hydroxylirte aromatische Säuren und zwar Homologe der Benzoësäure, die Phenylessig und Phenylpropionsäure, ein constantes Produkt der Eiweissfäulniss sind, so konnte man mit Berechtigung annehmen, dass diese Säuren sich stets im Darmkanale durch Zerfall des Eiweisses während des Lebensprocesses bilden und so zur Quelle der Hippur-, resp. Phenacetursäure werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. H. Salkowski unternahm ich die Aufgabe, die künstliche Bildung der Phenacetursäure und die Untersuchung ihrer Derivate durchzuführen. Zur Darstellung der Phenacetursäure bediente ich mich derselben Methoden, welche auch zur Synthese der Hippursäure geführt haben. Die Hippursäure ist nun auf verschiedenem Wege von Dessaignes[2]), Jazukowitzsch[3]), Curtius[4]) und Baum[5]) erhalten worden Die synthetischen Versuche nach den Methoden von Dessaignes (Erhitzen von Phenylessigsäure und Glycocoll auf 160°) und von Jazukowitzsch ergaben, wie ich schon mitgetheilt[6]), ein negatives Resultat, wohl aber gelang die Synthese nach den Methoden von Curtius und Baum.

Synthese der Phenacetursäure nach Curtius.

Dieselbe besteht in der Einwirkung von Säureanhydrid auf Glycocoll:

[1]) Ber. 1879, 107 u. 648. Zeitschr. f. physiol Chem. 9, 491.
[2]) Ann. Chem. 87, 225.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 466.
[4]) Ber. 1884, 1662.
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 465.
[6]) Ber. 1887, 81.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES · ORSAY

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH_2—CO \\ C_6H_5—CH_2—CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} NH_2—CH_2—CO_2H \\ NH_2—CH_2—CO_2H \end{matrix} =$$

$$2(C_6H_5—CH_2—CO)—NH—CH_2—CO_2H + H_2O.$$

Das Phenylessigsäureanhydrid wurde nach den Angaben von Anschütz[1]) aus Phenylessigsäurechlorid und phenylessigsaurem Silberoxyd gewonnen. Zur Darstellung des Phenylacetylchlorides verfuhr ich in der Weise, dass ich zu der im Fractionskolben abgewogenen Menge Phosphorchlorid die äquivalente Menge Phenylessigsäure schüttete und den Kolben sogleich mit Kühler und Vorlage, an welche sich noch zwei Woulff'sche Flaschen anschlossen, verband. Die Einwirkung beginnt sofort, indem das Gemenge sich verflüssigt und Chlorwasserstoff in Strömen entweicht. Nachdem alle Salzsäure durch schwaches Erwärmen ausgetrieben war wurde die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck destillirt. Die Ausbeute beträgt 77 %—81 % der theoretischen Menge. Das so gewonnene Phenylacetylchlorid wurde in der fünffachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge phenylessigsauren Silberoxydes mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Beendigung der Reaction erkennt man leicht, wenn man einige Tropfen der Benzollösung im Paraffinexsiccator verdunsten lässt: es hinterbleiben die strahlig gruppirten Nädelchen des Anhydrides. Die Benzollösung wurde sodann in einen zweiten Kolben filtrirt, sehr fein gepulvertes Glycocoll zugesetzt und hierauf 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs schwach gelbliche Benzollösung färbte sich zusehends dunkler und wurde zuletzt dunkelbraun. Das Benzol wurde sodann rasch verjagt, der Rückstand im Vacuum getrocknet und die Masse mit trocknem Aether ausgezogen. Der extrahirte Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und verdunsten gelassen. Die Phenacetursäure schied sich in den charakteristischen zusammengelegten Blättchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden

[1]) Ber. 1887, S. 1389.

kleine, würfelähnliche Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 142° zeigten. Die Ausbeute an Phenacetursäure ist eine sehr geringe, indem das bei der Reaction sich bildende Wasser die Rückbildung von Phenylessigsäure aus dem Anhydrid verursacht.

Synthese nach Baum.

Die Synthese der Phenacetursäure nach den Angaben von Baum ergab, wie ich bereits mitgetheilt[1]), eine sehr geringe Ausbeute, indem die Reaction des Phenylessigsäurechlorids gegen das Lösungswasser des Glycocolls mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist und dadurch die Zersetzung des grössten Theiles des Säurechlorids in Phenylessigsäure veranlasst. Es gelang mir, nachdem ich das Verfahren in nachstehender Weise abgeändert hatte, die Ausbeute an Phenacetursäure bis auf 30% — 50% der theoretischen Menge zu erhöhen. Das Phenylessigsäurechlorid (15,5 Grm.) wurde durch eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee oder fein zerstossenem Eis auf — 15° abgekühlt und in kleinen Antheilen in eine gesättigte, stark alkalisch gemachte, durch Schneewasser gekühlte Glycocolllösung, enthaltend 8 Grm. Glycocoll, eingetragen. Nach jeder Eintragung wurde die Lösung tüchtig geschüttelt und sogleich wieder in die Kältemischung getaucht. Man hat sonach nur Sorge zu tragen, dass keine bemerkbare Erwärmung eintritt. Das Reactionsgemisch wurde in Natronlauge (16 Grm. NaOH) gelöst, die Lösung eingeengt und durch Salzsäure zersetzt. Das ausgefällte Säuregemisch von Phenylessig- und Phenacetursäure wurde getrocknet und hierauf mit Aether ausgezogen, wodurch die Phenylessigsäure in Lösung geht, die in trocknem Aether fast unlösliche Phenacetursäure als Rückstand bleibt. Derselbe wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schiesst die Phenacetursäure in weissen, zusammengelegten Blättchen an. Die syn-

[1]) Ber. 1887, 81.

thetische Phenacetursäure ist mit der natürlichen, aus den Fütterungsversuchen erhaltenen Säure vollkommen identisch; sie wurde auch zur Darstellung der übrigen Derivate als Ausgangsmaterial benutzt. Aus Alkohol und Essigäther krystallisirt die Phenacetursäure in würfelähnlichen Krystallen, welche bei 143° schmelzen und, auf 190°—200° erhitzt, vollständig zersetzt werden. Sie ist sehr schwer löslich in reinem Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und heissem Benzol, ziemlich schwer in heissem Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther. In Wasser ist die Phenacetursäure jedoch erheblich leichter löslich, als Hippursäure. 1 Thl. Phenacetursäure löst sich in 136 Thln. Wasser von 11°—12°.[1])

Die Analyse[2]) ergab die Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	62,18	61,80
H	5,70	6,03
N	7,25	7,35

Ferner wurde noch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[3]) ausgeführt, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu erproben, und hierbei folgende Zahlen erhalten:

0,2715 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,02084 Grm. N = 7,67 % N.

Die krystallographische Untersuchung der Phenacetursäure, welche Hr. F. Stöber unter Leitung des Hrn. Prof. O. Mügge im mineralogischen Institute der hiesigen Akademie auszuführen die Güte hatte, ergab:

---

[1]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 161.

[2]) Ber. 1887, 81.

[3]) Die Kjeldahl'sche Methode wurde mit der Wilfarth'schen Modification (Fresenius, Quantitat. Analyse, 2, S. 731) angewandt und hierbei sehr gute Resultate erzielt. Da die zu analysirenden Substanzen sehr stickstoffreich sind, so wurde denselben noch 0,5—1 Grm. chemisch reiner Traubenzucker zugesetzt und solange mit Schwefelsäure und Quecksilberoxyd erhitzt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden, was nach 6—8 Stunden der Fall war. Als Titerflüssigkeiten wurden $^1/_{10}$ Normallösungen angewandt.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhält a : b : c = 0,88955 : 1 : 2,3736.

Die benutzten Fundamentalwinkel sind:

$$111 : 1\bar{1}1 = 79°\,34'\,40''$$

$$111 \cdot 111 = 92°\,1'\,57''.$$

Folgende Formen sind beobachtet (Fig. 1, s. Tafel):

P(111), OP(001).

Die Krystalle sind dick tafelartig nach OP und meistens in der Ebene OP mit einander in paralleler Stellung verwachsen, so dass dieselben ein sanduhrförmiges Aussehen erhalten. (Fig. 2.) Die Flächen der Pyramide zeigen in der Regel starken Glasglanz. Die Fläche von P(111) grob gestreift parallel der Randkante, daher die gemessenen Winkel dieser Kante bis 1° von den berechneten abweichend, an einem gut ausgebildeten Krystalle wurde gemessen:

$$111 : 11\bar{1} = 31°\,13', \text{ (ber. } 31°\,19'\,48'').$$

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht parallel $\infty\breve{P}\infty$ (100); es wurde gemessen: 111 : 100 = 135°58, (ber. 136°0'59''). Ausser dieser Spaltbarkeit ist noch eine andere parallel OP (001) vorhanden, welche indes viel weniger vollkommen ist. In optischer Beziehung genügt die Substanz allen Bedingungen der rhombischen Symmetrie. Die Verticalaxe c ist die Axe der kleinsten, die Makroaxe b diejenige der mittleren, die Brachyaxe a diejenige der grössten optischen Elasticität; die optischen Axen liegen demnach im brachydiagonalen Hauptschnitte. Die spitze Bisectrix ist die Brachyaxe; die Doppelbrechung also negativ. Da die völlig durchsichtigen Krystalle sehr klein, die grösseren aber immer trübe sind, so konnte der Axenwinkel nicht gemessen werden. Die optischen Axen erscheinen in Blättchen parallel 001 bei Objectiv Nr. 7 Hartnack am Rande des Gesichtsfeldes.

Als die beim Umkrystallisiren der Phenacetursäure aus Wasser erhaltenen Mutterlaugen eingedampft wurden, um die noch gelöst gebliebene Säure zu gewinnen, schieden sich jedoch nicht mehr die dicht aneinander liegenden Plättchen der Phenacetursäure aus, sondern warzenförmige Krystallgruppen. Wird die Mutterlauge sehr stark eingeengt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dicken, schleimigen Brei. Derselbe ist ein Gemenge von Phenacetursäure mit einer anderen stickstoffhaltigen Säure. Die Trennung der beiden Säuren wurde durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol bewirkt, wobei sich die den grössten Theil des Gemenges ausmachende Phenacetursäure am Rande des

Krystallisationsgefässes ansetzte. Durch weiteres oftmaliges Umkrystallisiren aus 20procent. Weingeist konnte noch der Rest der sich zuerst abscheidenden Phenacetursäure entfernt werden. Die Säure zeigt zuletzt den Schmelzpunkt 173°—174° und krystallisirt in sehr dünnen Blättchen, welche in grösserer Menge eine lockere, silberglänzende Masse bilden. Die Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und wässrigem Alkali. Leider war die erhaltene Menge so gering, dass nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

0,11175 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Kjeldahl 0,01375 Grm. N = 12,28% N.

Nun hat Curtius[1]) bei der Wiederholung der Synthese der Hippursäure nach Dessaignes (durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber) neben Hippursäure noch Hippurylamidoessigsäure (β-Säure) und eine stickstoffhaltige Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (γ-Säure) erhalten. Es lag also die Vermuthung nahe, dass auch bei der Synthese der homologen Hippursäure, der Phenacetursäure solche Nebenreactionen auftreten würden und die Existenz der oben erwähnten Säure bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

In der That stimmt der gefundene Stickstoffgehalt mit dem einer der Hippurylamidoessigsäure analog zusammengesetzten Säure von der Zusammensetzung:

$$CH_2\begin{cases}NH-[COCH_2NH(COCH_2C_6H_5)]\\CO_2H\end{cases}$$

d. i. einer Amidoessigsäure, in welcher ein Wasserstoffatom im Amid durch das Radical der Phenacetursäure

$$CH_2NH(COCH_2C_6H_5)CO$$

ersetzt ist, überein.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
N	12,39	12,28

Salze der Phenacetursäure.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca.2H_2O$[2]) krystallisirt beim Erkalten seiner heissen Lösung in feinen Nadeln,

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 145.

[2]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 161.

welche nach dem Trocknen in Form glänzender, weisser Blättchen erscheinen. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 31,56 Thln. Wasser von 11,2°. Es verliert sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 140°—150°.

Das Silbersalz $C_{10}H_{10}NO_3Ag$[1]) ist ein amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu.H_2O$[2]) bildet grünlich blaue Blättchen, welche bei 105° wasserfrei werden und sich dabei mehr grünlich färben.

Ueber die Form der Krystalle macht Hr. Stöber folgende Mittheilung:

Die Substanz krystallisirt in monoklinen Blättchen von unregelmässiger Begrenzung und anscheinend durch Spaltbarkeit veranlasstem perlmutterartigen Glanz. Meist ist eine feine Faserung nach drei unter ca. 60° geneigten Richtungen vorhanden; parallel einer derselben erfolgt die Auslöschung und liegt die Ebene der optischen Axen. Die Bisectrix steht fast senkrecht zum Blättchen; die Doppelbrechung ist positiv. Anscheinend $\varrho < v$ bei stark geneigter Dispersion.

Das Bleisalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Pb.H_2O$ wurde dargestellt durch Zusatz von Bleicarbonat zu einer heissen Säurelösung, Kochen der Flüssigkeit durch einige Zeit und Filtriren der noch heissen Lösung. Beim Erkalten krystallisirt es in lang gestreckten Prismen aus.

Das Salz ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

0,5905 Grm. Salz verloren durch Trocknen bei 105° 0,018 Grm. Wasser und gaben beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,290 Grm. $PbSO_4$ = 0,198 Grm. Pb.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Pb.H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,95	3,04
Pb	33,97	33,54

Das Zinksalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Zn$, durch Sättigen der heissen wässrigen Säurelösung mit Zinkcarbonat erhalten, scheidet sich bei langsamem Verdunsten der filtrirten Lösung in rhombenförmigen Platten aus. Es enthält kein Krystallwasser und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

[1]) E. u. H. Salkowski, a. a. O.
[2]) E. u. H. Salkowski, a. a. O

Die Analyse des Salzes gab die Werthe:

0,4375 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren nach sechsstündigem Erhitzen auf 130° 0,001 Grm. Wasser und gaben 0,0805 Grm. ZnO, entsprechend 0,06303 Grm. Zn.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Zn$:	Gefunden:
Zn	14,48	14,41.

Die Krystalle erscheinen in kleinen, anscheinend rhombischen Blättchen, welche auf den ersten Blick den Eindruck einer Combination der Basis (001) mit einer rhombischen Säule (110) von dem Winkel $110 : \bar{1}10 = 70°$ ca. und dem Brachydoma (010) machen. Die an vielen Krystallen angestellten Messungen weisen jedoch nach, dass das Salz höchst wahrscheinlich monoklin krystallisirt. Die Blättchen zeigen dann die Combination $0P$, $+P$, $-P$, $\infty P\infty$; die Symmetrieebene halbirt den spitzen Winkel der anscheinend rhombischen Säule. Es wurde gemessen:

$$001 : 111 = 60° \text{ bis } 65°, \text{ ca.}$$
$$001 : \bar{1}11 = 80° \text{ bis } 85°, \text{ ca.}$$

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht parallel der Basis; eine andere mit fasrigen, nicht reflectirenden Bruchflächen geht parallel den Kanten $001 : 111$ und $001 : \bar{1}11$. Die Resultate der optischen Untersuchungen weisen auf monokline Symmetrie hin. Die optischen Axen liegen im Klinopinakoid; die Bisectrix c fällt fast zusammen mit der Normale des Blättchens.

Die Aether der Phenacetursäure.

Die Aether der Phenacetursäure gleichen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften denjenigen der Hippursäure. Auch bei ihnen zeigt sich wie bei den Hippursäureäthern die Erscheinung, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalte eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt. Sie zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Hippursäureäther und lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren.

Der Phenacetursäuremethyläther $C_{10}H_{10}NO_3.CH_3$ wurde aus Jodmethyl und dem Silbersalze erhalten. Setzt man zu dem mit Methylalkohol zu einem Brei angerührten Silbersalze Jodmethyl, so beginnt schon in der Kälte die Reaction, welche man durch schwaches Erwärmen vollendet.

Man filtrirt vom Jodsilber ab und zieht dasselbe mit heissem Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt der Aether in langen, feinen Nadeln heraus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein sind und bei 86,5° schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Aus Wasser scheidet er sich in sternförmig gruppirten, kurzen Nadeln aus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

1. 0,2015 Grm. gaben 0,4690 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.
2. 0,1710 Grm. gaben nach Kjeldahl 0,0112 Grm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
C	63,77	63,48
H	6.28	6.03
N	6,76	6,52

Herr Stöber, welcher die krystallographische Untersuchung des Aether, sowie auch die aller anderen von mir dargestellten und hierzu geeigneten Verbindungen ausführte, theilte Nachstehendes mit:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : \bar{b} : c = 0{,}8161 : 1 : 0{,}7848$.

Die benutzten Fundamentalwinkel sind:

$$110 : 1\bar{1}0 = 78°\,26'$$
$$010 : 011 = 51°\,52'\,30''.$$

Formen:

$\infty P(110)$; $\infty P2(120)$; $\infty P\infty(010)$; $P\infty(011)$; $0P(001)$.

Die Krystalle (Fig. 3) sind säulenförmig nach der Verticalaxe und zum Theil auch tafelartig nach $\infty P\infty(010)$.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die kleinen Krystalle sind gewöhnlich sehr gut ausgebildet, zeigen starken Glasglanz und sind vollkommen durchsichtig.

Die wichtigsten Winkel der Krystalle sind:

Kante:	Gemessen:	Berechnet:
$^*110 : 1\bar{1}0$	78°26′	—
$^*011 : 010$	51°52′26″	—
$010 : 110$	129°13′	129°13′
$011 : 0\bar{1}1$	76°16′	76°15′
$010 : 120$	31°32′	31°29′44″.

In optischer Beziehung genügen die Krystalle den Anforderungen des rhombischen Systems. Das Brachypinakoid ist die Ebene der optischen Axen. Bei Incidenz der Lichtstrahlen senkrecht auf 010 an einem Prisma von 13°24 (brechende Kante parallel c) ergab sich der Brechungsexponent

des parallel c schwingenden Strahles = 1.5467
„ „ a „ „ = 1,6130.

Berücksichtigt man die Lage der optischen Axenebene, so folgt hieraus, dass c die Axe der grössten, b diejenige der mittleren und a diejenige der kleinsten optischen Elasticität ist. Wegen der Kleinheit der Krystalle war es nicht möglich, eine Platte senkrecht zu a oder senkrecht c zur Messung des optischen Axenwinkels herzustellen.

Der Phenacetursäureäthyläther $C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$ wurde in derselben Weise, wie der Methyläther dargestellt und krystallisirt in langen, breiten Prismen vom Schmelzpunkt 79° Er zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie der Methyläther. Die Analyse[1]) ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
C	65,16	64,88
H	6,79	7,02
N	6,33	6,53

Krystallsystem: Rhombisch.

Isomorph mit dem Methyläther.

Axenverhältniss: a : b : c = 0,8197 : 1 : 0,7783.

Fundamentalwinkel:

$$1\bar{1}0 : 1\bar{1}0 = 78°41'$$
$$010 : 011 = 52°6'.$$

Folgende Formen wurden an Krystallen aus Chloroform beobachtet (Fig. 4):

∞P (110); $\infty P\infty$ (010); $P\infty$ (011) sehr schmal; 0P (001).

An solchen aus Aethylalkohol fehlt das Brachydoma.

Beiderlei Krystalle sind säulenförmig nach (110). Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit ist vorhanden parallel $\infty P\infty$ (010); eine ziemlich vollkommene parallel ∞P (110). Alle Flächen, mit Ausnahme von 0P zeigen starken Glasglanz; die Reflexe sind bei den aus Aethylalkohol erhaltenen Krystallen ziemlich unsicher, während die aus Chloroform sehr gut reflectiren. Die gemessenen, resp. berechneten Winkel sind folgende:

[1]) Ber. 1887, 81.

Kante:	Gemessen:	Berechnet:
*110 : $1\bar{1}0$	78° 41′	—
*010 : 011	52° 6′	—
110 : 011	67° 7′	67° 5′
010 : 110	50° 40′	50° 40′
010 : $0\bar{5}1$	90° 1′	90° 6′.

Die Ebene der optischen Axen ist wie bei dem Methyläther das Brachypinakoid; die spitze Bisectrix ist die Brachyaxe. Die Verticalaxe ist die Axe der grössten, die Makroaxe diejenige der mittleren und die Brachyaxe diejenige der kleinsten optischen Elasticität. Die Substanz ist also optisch positiv. Der Winkel der optischen Axen wurde in Mandelöl ($n = 1{,}4728$) zu $2Ha = 44° 41'$ (Natriumlicht) gemessen, (schwache Dispersion $\varrho > \nu$); auch die Brechungsexponenten α und γ liessen sich mittelst Incidenz senkrecht $\infty \breve{P} \infty$ (010) messen. Es musste, da bei Benutzung der Fläche (110) als zweiter Fläche des Prismas schon Totalreflexion eintrat, eine künstliche gegen (010) unter 30° 59′ geneigte angeschliffene Fläche benutzt werden. Da das Anschleifen einer künstlichen, richtig liegenden Fläche mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war und die angeschliffene Fläche nur eine mässige Politur annimmt, so können die folgenden Werthe nur als Annäherungen gelten:

$$\alpha = 1{,}5639; \quad \gamma = 1{,}6277. \quad \text{(Natriumlicht.)}$$

Der Normal-Propyläther $C_{10}H_{10}NO_3 . C_3H_7$ wird aus alkoholischer Lösung als strahlig krystallinische Masse erhalten. Aus Wasser krystallisirt der Aether in breiten, rechteckigen Blättern vom Schmelzpunkt 31°. Er verhält sich gegen die üblichen Lösungsmittel wie die beiden anderen Aether.

0,1955 Grm. Substanz gaben nach Kjeldahl 0,01215 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$:	Gefunden:
N	5,96	6,21.

Das Phenacetursäureamid

$$CH_2—NH(COCH_2C_6H_5)CONH_2$$

bildet sich leicht durch Uebergiessen von Phenacetursäuremethyläther (1 Thl.) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (4—5 Thl.) vom spec. Gew. 0,884 = 36% NH_3 und Stehenlassen in verkorktem Gefässe. Die langen Nadeln des Aethers verwandeln sich nach mehreren Stunden in körnige Aggregate von

Krystallblättchen, welche in heissem, stark verdünntem Alkohol gelöst wurden. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das Amid in sechsseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln heraus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 174°. Es ist unlöslich in kaltem Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Chloroform und Benzol, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Bei der Analyse wurden die Zahlen gefunden:

1. 0,183 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4183 Grm. CO_2 und 0,110 Grm. H_2O.

2. 0,286 Grm. lieferten nach Kjeldahl 0,04285 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	62,50	62,32
H	6,25	6,67
N	14,58	14,98.

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Anscheinend hexagonale, sechsseitige Blättchen; die Messung der ebenen Winkel derselben unter dem Mikroskope ergab für zwei diametral gegenüberliegende je den Werth: 121° 18′ ca.; daraus folgt für die vier anderen 119° 21′ ca. und $\breve{a} : \breve{b} = 0{,}5693 : 1$. Die Krystalle sind parallel der Richtung, welche den Winkel von 121° 18′ halbirt, öfter gestreckt; senkrecht zu derselben ist eine undeutliche Spaltbarkeit bemerkbar. In optischer Beziehung ist die Substanz zweiaxig; die Trace der optischen Axenebene liegt senkrecht zu der Halbirenden des Winkels von 121° 18′. Die positive Bisectrix tritt senkrecht zu den Blättchen aus; die optischen Axen erscheinen bei Objectiv Nr. 7 Hartnack am Rande des Gesichtsfeldes. Die Auslöschungsrichtungen sind genau senkrecht, resp. parallel zu der erwähnten Halbirenden;

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b}, \quad \bar{\mathfrak{b}} = \mathfrak{a}, \quad \mathfrak{c} = \mathfrak{c}.$$

Verwendet man zur Darstellung des Amids, wie oben angegeben, sehr starke Ammonflüssigkeit, so ist die Ausbeute eine befriedigende. Aus 1,98 Grm. Methyläther wurden 1,16 Grm. Amid gewonnen; das ist 63% der theoretischen Menge. Bei Anwendung von schwächerem Ammoniak gelingt die Umwandlung des Aethers in Amid bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern sie bedarf hier einer verhältnissmässig höheren Temperatur, bis gegen 130°. Bei dieser Art des Operirens, welche man im Einschmelzrohre vornimmt, erhält man eine bedeutend schlechtere Ausbeute, indem dann der grösste Theil des Aethers in phenacetursaures Ammoniak übergeht.

Phenaceturamidquecksilber.

Trägt man in eine heisse, wässrige Lösung des Amids in Wasser aufgeschlemmtes gelbes Quecksilberoxyd ein und kocht längere Zeit, so löst sich das Quecksilberoxyd allmählich auf. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis ein Tropfen der Lösung, auf dem Objectivglase verdunstet, unter dem Mikroskope nicht mehr die charakteristischen sechsseitigen Blättchen erkennen lässt. Die heiss filtrirte Lösung scheidet dann beim Erkalten einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus mikroskopischen, sehr feinen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen besteht. Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Auch von siedend heissem Alkohol wird sie schwer gelöst. Die Analyse wurde durch Zersetzung der in Alkohol suspendirten Verbindung mit Schwefelwasserstoff ausgeführt. Das ausgefällte Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Alkohol gewaschen und dann bei 100° getrocknet.

0,416 Grm. der Verbindung gaben 0,1658 Grm. HgS = 0,1428 Grm. Hg.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_2O_2)_2Hg$:	Gefunden:
Hg	34,36	34,33.

Nitrophenacetursäure. $CH_2\begin{cases}NH-COCH_2C_6H_4(NO_2)\\CO_2H\end{cases}$

Bertagnini[1]) hatte zuerst gefunden, dass substituirte Benzoësäuren beim Durchgange durch den Organismus die Umwandlung in substituirte Hippursäuren erleiden. Die von ihm nach der Einnahme von m-Nitrobenzoësäure aus dem Harn isolirte m-Nitrohippursäure erwies sich identisch mit der durch Nitrirung von Hippursäure erhaltenen Säure.

Zur Bereitung von Nitrophenacetursäure trug ich 1 Thl. Phenacetursäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,33) und 6 Thln. con-

[1]) Ann. Chem. 78, 100. Jaffé, Ber. 1873, 1673.

centrirter Schwefelsäure ein und liess die Lösung eine Stunde in der Kälte stehen. Man giesst sodann die gelb gewordene Flüssigkeit auf Schnee oder fein zerstossenes Eis, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, und filtrirt die ausgeschiedene Säure ab. Die Säure wurde sodann in Ammoniak gelöst, die Lösung stark eingedampft und die nach dem Erkalten fest gewordene Masse mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man saugt die saure Flüssigkeit ab, presst die Säure zwischen Fliesspapier, löst sie in heissem Wasser auf und kocht zur Entfärbung der Lösung einige Zeit mit Thierkohle. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Nitrophenacetursäure in langen, haarfeinen, zugespitzten Nadeln aus. Es wurden so aus 5 Grm. Phenacetursäure 3,5 Grm. Nitrophenacetursäure gewonnen. Sie schmilzt bei 173° und ist nicht löslich in siedendem Benzol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in siedendem Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. In Ammoniak und Alkalilauge löst sich die Säure mit gelber Farbe auf.

Analyse:

1. 0,1635 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3025 Grm. CO_2 und 0,06915 Grm. H_2O.

2. 0,2505 Grm. lieferten nach Dumas 26 Ccm. feuchten N bei 759 Mm. und 17° = 0,03015 Grm. N.

3. 0,29675 Grm. gaben nach Kjeldahl 0,03514 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{10}N_2O_5$		1.	2.	3.
C	50,42	50,50	—	—
H	4,20	4,70	—	—
N	11,77	—	12,05	11,84

Das Silbersalz $C_{10}H_9N_2O_5Ag$ erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kurzen Nadeln besteht. Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln aus. Im feuchten Zustande färbt sich das Salz dem Lichte ausgesetzt dunkelbraun, während es trocken vollkommen lichtbeständig ist.

Analyse:

0,4425 Grm. Salz, bei 107° getrocknet, gaben beim Glühen 0.139 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_5Ag$:	Gefunden:
Ag	31,23	31,41.

Das Zinksalz $(C_{10}H_9N_2O_5)_2Zn \cdot 2^1/_2H_2O$ wurde durch Kochen der heissen wässrigen Säurelösung mit Zinkcarbonat erhalten. Beim Erkalten des Filtrates scheidet es sich in langen, feinen, oft zusammengewachsenen Nadeln aus, welche ihr Krystallwasser bei 105° verlieren. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Analyse:

1. 0,233 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 105° 0,018 Grm. Wasser.

2. 0,382 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 130° 0,031 Grm. Wasser und lieferten beim Glühen 0,0525 Grm. ZnO = 0,04214 Grm. Zn.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$(C_{10}H_9N_2O_5)_2Zn \cdot 2^1/_2H_2O$	1.	2.
H_2O	7,70	7,72	8,11
Zn	11,10	—	11,03

Spaltung der Nitrophenacetursäure.

Um die Frage über die Constitution der Nitrophenacetursäure, d. i. über die Stellung, welche die Nitrogruppe im Benzolkerne eingenommen hatte, zu entscheiden, wurde die Säure mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Aus der Lösung scheiden sich dann beim Erkalten lange, feine Nadeln aus, welche bei 150° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse der erhaltenen Substanz, eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, ergab:

0,155 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,01256 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4$:	Gefunden:
N	7,73	8,10.

Es lag somit p-Nitrophenylessigsäure vor und war dadurch erwiesen, dass bei der Nitrirung der Hippur-, resp.

Phenacetursäure die Nitrogruppe im Allgemeinen dieselbe Stellung in den mit Amidoessigsäure verbundenen Radicalen Benzoyl oder Phenylacetyl einzunehmen bestrebt ist, wie in den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die freien Säuren, Benzoë- oder Phenylessigsäure, erhaltenen Derivaten.

Die von der p-Nitrophenylessigsäure abfiltrirte salzsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit feuchtem Silberoxyd dirigirt, vom Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In der vom Schwefelsilber befreiten Lösung konnte das Glycocoll durch die Reactionen mit Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Alkali und Phenol nachgewiesen werden.

Amidophenacetursäure. $CH_2\begin{cases}NH—COCH_2C_6H_4NH_2\\CO_2H\end{cases}$.

Zur Darstellung dieser Säure wurde nach den Angaben von Schwanert[1]) Nitrophenacetursäure in gelbem Schwefelammonium gelöst, in die rothgefärbte Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Lösung auf dem Wasserbade zur Zerstörung des Schwefelammoniums mehrere Male vollständig eingedampft, vom ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Amidosäure wurde abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Amidophenacetursäure in rhomboidalen Blättchen aus. Wird sie auf 200° erhitzt, so sintert sie unter Schwärzung zusammen ohne zu schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser und Weingeist, sehr schwer in heissem Aether und Chloroform. Aus Wasser krystallisirt die Säure in kleinen, sehr schön ausgebildeten, wie Doppelspath ausschenden Krystallen.

[1]) Ann. Chem. **112**, 59.

Die Analyse ergab:

1. 0,1325 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,28125 Grm. CO_2 und 0,0725 Grm. H_2O.

2. 0,24375 Grm. ergaben nach Kjeldahl 0,03206 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_3$:	Gefunden:
C	57,69	57,90
H	5,77	6,07
N	13,46	13,15.

Phenacetylglycolsäure.

Die nächst niedrige Homologe, die Benzoylglycolsäure, wurde von Socoloff und Strecker[1]) durch die Einwirkung von Stickoxyd auf in Salpetersäure vertheilte Hippursäure erhalten. Später fand Gössmann[2]) eine neue Methode in der Reaction des unterchlorigsauren Alkalis gegen Hippursäure. Um die Phenacetylglycolsäure zu gewinnen, schien mir die Darstellungsweise von Gössmann, über welche Conrad[3]) nähere Angaben macht, am geeignetsten. 10 Grm. Phenacetursäure wurden in verdünnter Kalilauge (170 Ccm. Wasser auf 20 Grm. Kalihydrat) gelöst und in die durch Schneewasser gekühlte Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nur eine sehr geringe Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis auf ein kleines Volumen verdunsten gelassen und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefällte Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei der grösste Theil der angewandten Phenacetursäure zurückerhalten. Die Säure wurde abfiltrirt und noch einmal umkrystallisirt. Beim Eindampfen der Mutterlaugen schied sich eine geringe Menge eines Oeles aus, welches in der Kälte bald erstarrte und sich als Phenylessigsäure erwies.

In einem weiteren Versuche, nach der Strecker'schen Methode ausgeführt, wurde gepulverte Phenacetursäure in verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,12) vertheilt und

---

[1]) Ann. Chem. **80**, 43.

[2]) Das. **90**, 181.

[3]) Dies. Journ. [2] **15**, 241.

hierauf Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet. Nach kurzer Zeit trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein, indem gleichzeitig die Säure sich auflöste. Nachdem keine Stickstoffbläschen mehr aufstiegen, wurde aus der erhaltenen grün gefärbten Lösung durch Einleiten von Luft die salpetrige Säure verjagt und die farblose Lösung dann mehrere Male mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches in Natriumcarbonat gelöst wurde. Aus der bei gewöhnlicher Temperatur eingedampften Flüssigkeit fällte Salzsäure nur Phenylessigsäure.

Wurde die Phenacetursäure in Wasser vertheilt, und hierauf Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, so begann die Stickstoffentwicklung erst nach längerer Zeit unter gleichzeitiger Auflösung der Phenacetursäure; jedoch auch in diesem Falle konnte nur Phenylessigsäure als Produkt nachgewiesen werden.

Aus diesen beiden letzten Versuchen ergiebt sich, dass die Phenylacetylglycolsäure sehr leicht, schon durch die Gegenwart geringer Mengen freier Mineralsäure in Phenylessigsäure und Glycolsäure gespalten wird und ihre Darstellung nach den eben angeführten Methoden nicht erzielt werden kann.

Ich versuchte nun, die Phenylacetylglycolsäure und Phenylacetylmilchsäure durch die Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Calciumglycolat, resp. Calciumlactat, auf welchem Wege Wislicenus[1]) die Benzoylmilchsäure erhalten hatte, darzustellen.

5 Grm. vollständig trocknes Calciumglycolat wurde mit 6 Grm. Phenylacetylchlorid durch 2—3 Stunden im Paraffinbade auf 110° erhitzt. Die in der Hitze syrupdicke, in der Kälte feste Masse wurde sodann mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung ohne Zufuhr von Wärme verdunstet, worauf ein dickflüssiger Rückstand hinterblieb, der nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer strahlig-krystallinischen, in Alkohol leicht, in Wasser unlöslichen Masse erstarrte. Dieselbe wurde in Kalkmilch gelöst, und

[1]) Ann. Chem. 133, 279.

die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure verdunsten gelassen. Sämmtliche Operationen wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Das erhaltene Calciumsalz krystallisirte in haarfeinen, verfilzten Nadeln. Wird die Lösung des Calciumsalzes mit Kupfernitrat versetzt, so fällt bei hinreichender Verdünnung kein Niederschlag heraus; lässt man die Lösung nun über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt ein **Kupfersalz** in blaugrünen, aus Blättchen bestehenden Krystallwarzen heraus.

Die Analyse des Salzes ergab:

0,279 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,1018 Grm. CuO = 0,0813 Grm. Cu = 29,36% Cu.

Für ein Doppelsalz von phenylessigsaurem und glycolsaurem Kupferoxyd von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_5CH_2COO \\ CH_2(OH)COO \end{matrix}\!\!>\!\!Cu$ würde sich der Kupfergehalt auf 30,14% berechnen.

Versetzt man nun die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit Salzsäure, so fällt ein farbloses Oel aus, das schnell erstarrt. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die in Blättern krystallisirende Säure hatte den Schmelzpunkt 73°. Das daraus dargestellte **Baryumsalz** gab analysirt folgende Werthe:

0,7265 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,42025 Grm. $BaSO_4$ = 0,24715 Grm. Ba.

	Berechnet für $(C_8H_7O_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	33,66	34,04.

Die Säure war also Phenylessigsäure. Zu denselben Resultaten kam ich bei der Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Calciumlactat, und dadurch ist erwiesen, dass durch die Einwirkung des Phenylessigsäurechlorides auf die genannten Calciumsalze nur die Säureanhydride der zur Vereinigung kommenden Säuren entstehen.

Physiologischer Versuch.

Um das Verhalten der Phenylessigsäure im menschlichen Organismus zu studiren, nahm ich mehrere Tage hindurch je 3 Grm. phenylessigsaures Natron in wässriger Lösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt wurde, um den widerlichen Geschmack der Lösung etwas zu mildern. Da das Salz keine schädliche Wirkung auf den Organismus ausübte, so bewog ich noch mehrere Fachgenossen, sich an dem Experimente zu betheiligen. Der aufgefangene Harn wurde zur Syrupdicke eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung eingeengt, sodann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aetheralkohol extrahirt. Nach Verjagung des Aethers aus dem ätherischen Auszuge wurde der Rückstand mit Kalkmilch erwärmt, der überschüssige Kalk an Kohlensäure gebunden, filtrirt, und das Filtrat durch Thierkohle entfärbt. Aus der eingedampften Lösung des Calciumsalzes schied sich auf Zusatz von Salzsäure nur Hippursäure ab, und konnte nicht die geringste Menge Phenylessigsäure oder Phenacetursäure nachgewiesen werden.

Wenn es auch durch diesen Versuch wahrscheinlich geworden ist, dass die Phenylessigsäure beim Durchgange durch den menschlichen Organismus vollständige Oxydation zu Benzoësäure und dann Umwandlung in Hippursäure erleidet, so kann die endgiltige Entscheidung über diese interessante Thatsache erst erbracht werden, wenn in zwei Versuchen, wovon der eine ohne, der andere mit Eingabe von Phenylessigsäure durchgeführt wird, die während einer bestimmten Zeit im Harne zur Ausscheidung gekommene Quantität Hippursäure ermittelt und somit festgestellt wird, dass das beim zweiten Versuche erhaltene etwaige Plus an Hippursäure der eingenommenen Menge Phenylessigsäure entspricht.

Münster i. W., Juli 1888.

Zur Kenntniss der Borsäure;

von

P. Georgievič.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Versuche, deren Ergebnisse im Folgenden niedergelegt sind, wurden unmittelbar durch Betrachtung über die Stellung des Bors im periodischen System der Elemente veranlasst, wo sich dasselbe bekanntlich an der Spitze der Aluminiumgruppe befindet; es besteht da ein scheinbarer Widerspruch, doch wird sich die Kluft wohl glücklich überbrücken lassen.

Erwägt man einerseits, dass in sämmtlichen natürlichen Gruppen Hand in Hand mit abnehmendem Atomgewichte der positive Charakter ebenfalls abnimmt, und andererseits, dass selbst das Aluminiumhydroxyd nur eine schwache Base ist, welche gegenüber den Alkalien und Erdalkalien bereits die Rolle einer allerdings schwachen Säure übernimmt, so wird man von der correspondirenden Borverbindung, der Borsäure, ausgeprägt basischen Charakter noch weniger erwarten dürfen. In dieser Hinsicht kann man sich vorläufig mit der Existenz des Phosphates: BPO_4, eines Sulfates: $B_2(SO_4)_3 . H_2O$ und der dem Brechweinstein ganz analog zusammengesetzten Borverbindung vollauf begnügen.

Einen ferneren günstigen Anhaltpunkt zum Vergleiche bieten die Alkylverbindungen des Bors und Aluminiums, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung als auch ihre Eigenschaften.

Auch die lebhaft an die Wirkung der Alkalien erinnernde Bräunung des Curcumapapiers durch Borsäure mag für unsere Frage nicht ganz ohne Belang sein.

Ein höchst gravirendes Argument für die nahe Verwandtschaft, beziehungsweise enge Zusammengehörigkeit des Bors mit dem Aluminium erblicke ich in dem, seitens der Chemiker kaum genügend gewürdigten, zwischen dem Datolith und dem Euklas statthabenden Isomorphismus:

$2BeO, Al_2O_3, 2SiO_2, H_2O$ (Euklas)
$2CaO, B_2O_3, 2SiO_2, H_2O$ (Datolith).

Mir war es nun hauptsächlich darum zu thun, aufzuklären, inwiefern sich die Borsäure als Säure bewährt. Die nachstehenden Angaben beziehen sich darauf.

1. Lösungen der Alkalicarbonate sowohl wie der Bicarbonate bleiben durch Borsäure intact: ein Aufbrausen ist nicht zu beobachten. (Obgleich diese Thatsache von der Boraxfabrication her längst bekannt sein muss, findet sie sich dennoch in keinem unserer Lehrbücher erwähnt.)

2. Eine Boraxlösung absorbirt so beträchtliche Mengen vom eingeleiteten Kohlendioxyd, dass die Borsäure wahrscheinlich gänzlich verdrängt wird.[1]) — Ferner wird in Wasser suspendirtes Baryumborat durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas binnen einiger Augenblicke gelöst.

3. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumjodid-Kaliumjodat oder von Kaliumjodid-Kaliumnitrit Borsäure, so wird keine Spur Jod frei gemacht.

4. Die durch Fe_2Cl_6 in Acetatlösungen erzeugte dunkelrothe Färbung wird durch Borsäure nicht zum Verschwinden gebracht, ja nicht einmal die violettblaue Färbung des Phenols durch Eisenchlorid.

5. Wird eine Boraxlösung mit gepulvertem Jod (in geringem Ueberschusse) kurze Zeit hindurch im Sieden erhalten, so hat man in der Lösung nur noch freie Borsäure, Natriumjodid und $NaJO_3$. Die Reaction verläuft glatt und quantitativ:

$$3Na_2B_4O_7 + 3J_2 = 5NaJ + NaJO_3 + 6B_2O_3.$$

Dieser — (der von Bolley beobachteten Zersetzung der Ammoniumsalze durch Borax analoge) — Vorgang nimmt bei mittlerer Temperatur einen sehr mässigen Verlauf, und scheint daher besonders geeignet zu sein, um daran Beobachtungen über Reactionsgeschwindigkeit und über den Einfluss der Verdünnung anzustellen. Darauf bezügliche Versuche sollen baldigst in Angriff genommen werden.

[1]) Vielleicht verdankt die auf die Erdoberfläche gelangende Borsäure einem ähnlichen Processe ihren Ursprung.

Schliesslich möchte ich mehr nebenbei auf Grund des Mitgetheilten die Behauptung wagen, dass die in Ostwald's Lehrbuch mit 0,01 angegebene Avidität der Borsäure zu hoch gegriffen sei, um so mehr, da eine Mischung von Natriumacetat mit überschüssiger Borsäure aus keinem der unter 3. angeführten Gemenge Jod abscheidet, während dies doch freie Essigsäure mit der Avidität 0,03 thut.

Budapest, April 1888.

Ueber Chrysoidin- und Amidophenylen-Harnstoff;

von

Albin Jentzsch.

Im Jahre 1876 stellte O. Witt[1]) durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf m-Diamine aromatischer Kohlenwasserstoffe eine neue Reihe prachtvoller, orange bis brauner Farbstoffe, die sogenannten Chrysoidine, dar.

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine und für alle m-Diamine charakteristisch. Sie erstreckt sich nicht nur auf die primären, sondern auch auf die secundären und tertiären Diamine. Der Process verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{matrix} =$$

$$C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{matrix} + HNO_3.$$

Während das m-Phenylendiämin eine zweisäurige Base ist, die mit zwei Molekülen Säure gut krystallisirende Salze bildet, giebt das Chrysoidin nur mit einem Molekül Säure krystallisirte Salze. Dieselben lösen sich mit schön gelber Farbe in Wasser. Auf Zusatz von viel concentrirter Säure entstehen carmoisinroth gefärbte Lösungen von zweifach sauren Salzen, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können. — Durch Darstellung methylirter, benzylirter und acetylirter Chrysoidine charakterisirte Witt das Chrysoidin als eine Diaminbase.

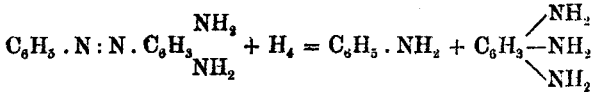
Während Hofmann[2]) die Ansicht vertrat, die beiden Amidogruppen seien an die beiden Benzolkerne vertheilt,

$$NH_2{-}C_6H_4.N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2,$$

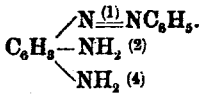
zeigte Witt, dass beide Amidogruppen mit ein und demselben Benzolkerne verbunden sind, indem nämlich bei der Reduc-

[1]) Ber. 10, 656.
[2]) Das. 10, 213.

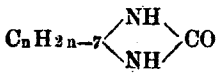
tion mit Zinn und Salzsäure einerseits Anilin, andererseits Triamidobenzol entsteht:



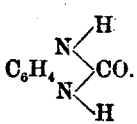
Durch Vergleichung des entstandenen Triamidobenzols mit dem unsymmetrischen (1, 2, 4) Triamidobenzol stellte Witt die Identität beider fest und fixirte somit auch die Stellung der beiden Amidogruppen zu dem doppelt gebundenen Stickstoff. — Die beiden Amidgruppen stehen demnach zu dem Stickstoffatom der Azogruppe in der Parabeziehentlich Orthostellung:



In den Diaminen lässt sich an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff der beiden Amidgruppen Carbonyl einführen, und es entstehen auf diese Weise substituirte Harnstoffe von der Form:



So erhielten z. B. Michler und Zimmermann[1]), indem sie eine Lösung von m-Phenylendiamin in Chloroform mit Chlorkohlenoxyd-Gas behandelten, einen Phenylharnstoff:



Ich versuchte nun einen Harnstoff von ähnlicher Constitution darzustellen, indem ich Chlorkohlenoxyd auf m-Diamidoazobenzol einwirken liess.

Zunächst stellte ich mir das m-Diamidoazobenzol genau nach der Witt'schen Vorschrift dar. Da ich in der Folge grössere Mengen von Chrysoidin gebrauchte, so gewann ich aus dem im Handel vorkommenden salzsauren Chrysoidin eine Quantität reinen Materials auf folgende Weise.

[1]) Ber. 14, 1277.

Das käufliche, in grünschillernden, schönen Krystallen (Octaedern) vorkommende salzsaure Chrysoidin wurde mit kochendem Wasser in eine ca. 10 procent. Lösung gebracht. Die heisse Lösung wurde nun langsam und unter stetigem Umrühren des Filtrates in wässrige Ammoniaklösung filtrirt. Es schieden sich alsdann sofort rothbraune Krystalle der freien Chrysoidinbase ab.

Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Nachdem ich die Krystalle zuerst aus verdünntem Alkohol (30%), dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt hatte, erhielt ich das Diamidoazobenzol in schönen, gelbrothen Nädelchen, welche die charakteristische halbkreisförmige Krümmung zeigten. Die Reinheit des Produktes wurde durch eine Analyse festgestellt.

Carbonylirtes Diamidoazobenzol: Chrysoidinharnstoff.

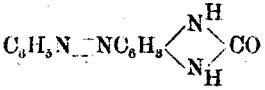
Die freie, vollkommen trockene Chrysoidinbase wurde in Chloroform, welches über Chlorcalcium getrocknet war, gelöst. In diese nicht zu concentrirte Lösung leitete ich Chlorkohlenoxyd gasförmig ein. Die Reaction tritt sofort ein und ist eine sehr heftige, indem das Chlorkohlenoxyd unter starker Erwärmung der Masse stürmisch absorbirt wird. Es wurde deshalb nöthig, während des Einleitens zu kühlen, um eine Verdampfung des Chloroforms zu vermeiden. In der Lösung schieden sich braunrothe Flocken ab, die sich nach und nach dunkelbraun färbten. Ich setzte das Einleiten des Chlorkohlenoxyds so lange fort, bis die Lösung damit gesättigt war. Entsprechend der erwähnten Reaction von Chlorkohlenoxyd auf m-Phenylendiamin von Michler und Zimmermann erwartete ich, dass sich der Process hier in ähnlicher Weise nach folgender Gleichung abspielen würde:

$$2\,C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_3Cl\end{matrix}$$

$$+\,C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH\\NH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CO\,,$$

dass sich also einerseits salzsaures Chrysoidin, andererseits carbonylirtes Chrysoidin gebildet haben würde.

Das Reactionsprodukt wurde abfiltrirt, getrocknet, und die dunkelbraune Masse pulverisirt und mit stark verdünnter Salzsäure tüchtig ausgekocht. Darauf filtrirte man in heisse, mässig concentrirte Salzsäure. Beim Erkalten schieden sich prachtvoll goldgelbe bis rothbraune, glänzende Krystallblättchen aus, vermischt mit leicht erkennbaren, octaedrischen Krystallen von salzsaurem Chrysoidin. Die Hauptmasse des letzteren blieb jedoch im Filtrat gelöst. — Um beide Körper zu trennen, löst man das Krystallgemisch in Alkohol und versetzt heiss mit Ammoniak, wodurch beide Körper in die entsprechenden freien Basen übergeführt werden, die sich in goldgelben Nädelchen abscheiden. Dieselben wurden abfiltrirt und darauf mit Chloroform digerirt. Die freie Chrysoidinbase löst sich sehr leicht, während der Chrysoidinharnstoff ungelöst bleibt. Letzterer wurde darauf, nachdem er durch Filtration von der Chrysoidinlösung getrennt worden war, zur weiteren Reinigung in heissem Alkohol suspendirt und bis zur Lösung mit Salzsäure versetzt; es schied sich dann beim Erkalten das salzsaure Salz des Harnstoffderivates in schönen goldgelben Krystallblättchen ab. Diese wurden abfiltrirt und schliesslich nochmals mit verdünntem Alkohol und etwas Salzsäure in ziemlich verdünnte Lösung gebracht. Die Lösung wurde kochend mit wässrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, worauf sich prachtvolle goldgelbe Krystallblättchen abschieden, die sich bei ihrer Verbrennung mit chromsaurem Blei als der gesuchte Harnstoff von der Constitution:



erwiesen.

Der Chrysoidinharnstoff ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Er schmilzt noch nicht bei 300°.

1. 0,3336 Grm. Substanz gaben bei 14° und 748 Mm. Ba. 68,4 Ccm. N, entsprechend 23,73 % N.

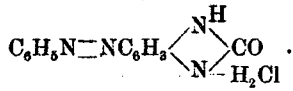
2. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,0812 Grm. H_2O und 0,5175 Grm. CO_2, entsprechend 4,18 % H und 65,33 % C.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O$:
C	65,33 %	65,55 %
H	4,18 „	4,20 „
N	23,73 „	23,53 „

Einige Proben des mit Chlorkohlenoxyd gefällten Rohproduktes liess ich mehrere Tage in der mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Chloroformlösung stehen und entdeckte alsdann fast gar kein Chrysoidin mehr darin. Es musste demnach eine weitere Reaction des Chlorkohlenoxyds auf das rückwärts gebildete salzsaure Chrysoidin stattgefunden haben. Zur Bestätigung dieser Thatsache behandelte ich fein gepulvertes salzsaures Chrysoidin mit einer stark mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Chloroformlösung. Nach mehreren Tagen wurde das Chloroform abgedampft, und der Rückstand aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Es resultirten alsdann reichlich Krystalle des salzsauren Harnstoffs neben noch unverändert gebliebenem salzsaurem Chrysoidin. — Es empfiehlt sich daher nach dem Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die Lösung der freien Chrysoidinbase in Chloroform, die Reactionsmasse mehrere Tage stehen zu lassen, man erhält alsdann nur noch sehr wenig salzsaures Chrysoidin zurückgebildet.

Da die elektronegative Carbonylgruppe CO die säurebindende Kraft der beiden Amidgruppen bedeutend vermindert, so ist auch bei den Salzen des Chrysoidinharnstoffs die Säure nur sehr lose an die Base gebunden. Es zerlegen sich daher die Salze des Chrysoidinharnstoffs bei anhaltendem Kochen mit Wasser vollständig, indem die Säure abgespalten wird. Es müssen deshalb die Salze stets unter Zusatz eines kräftigen Ueberschusses der betreffenden Säure dargestellt werden.

Salzsaurer Chrysoidinharnstoff.



Löst man die reine Base in kochender, verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten schöne goldgelbe Blättchen des salzsauren Chrysoidinharnstoffs ab.

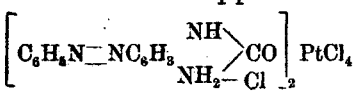
Das Salz ist schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol, unlöslich in Aether.

Zur Analyse wurden die Krystalle im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

0,4218 Grm. Substanz gaben 0,2237 Grm. AgCl, entsprechend 13,11 % Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_4O)HCl$:
Cl	13,11 %	12,93 %.

Das Platindoppelsalz:

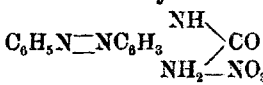


scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, welche mit wässrigem Platinchlorid versetzt war, beim Erkalten in derben, rothbraunen Krystallblättchen ab.

1. 0,4709 Grm. Substanz gaben 0,1044 Grm. Pt, entsprechend 22,17 % Pt.
2. 0,310 Grm. Substanz gaben 0,0666 Grm. Pt, entsprechend 22,13 % Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $[C_{13}H_{11}N_4OCl]_2PtCl$:
Pt	21,92 %	22,17 %
	—	22,13 „

Salpetersaurer Chrysoidinharnstoff.



Aus der alkoholischen, heiss mit Salpetersäure versetzten Lösung des Harnstoffs krystallisirt das salpetersaure Salz in

prachtvollen, goldgelb glänzenden Krystallschuppen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung.

1. 0,4534 Grm. Substanz gaben 0,1541 Grm. H_2O, entsprechend 3,77 % H und 0,8603 Grm. CO_2, entsprechend 51,74 % C.

2. 0,1374 Grm. Substanz gaben bei 18,75° und 757,5 Mm. Ba. 28,1 Ccm. N, entsprechend 23,63 % N.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{16}N_4O)HNO_3$:
H	3,77 %	3,32 %
C	51,74 „	51,83 „
N	23,63 „	23,25 „.

Schwefelsaurer Chrysoidinharnstoff.

Das schwefelsaure Salz konnte nicht so schön krystallisirt erhalten werden, wie die anderen Salze. Es schied sich aus den mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösungen des Chrysoidinharnstoffs immer gallertartig ab und gab getrocknet ein gelbrothes Pulver, welches sich sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol löste.

Behandlung des Chrysoidinharnstoffs mit Salzsäure im geschlossenen Rohre.

Eine Quantität des Chrysoidinharnstoffs oder des salzsauren Salzes desselben wurde mit schwach rauchender Salzsäure in eine dickwandige Glasröhre eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf ca. 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, welches sich beim Auffangen unter Kalkwasser als Kohlensäure erwies. Im Rohre blieb eine schwärzlich braune Masse zurück. Die Zerlegung musste in der Weise vor sich gegangen sein, dass sich zunächst die Carbonylgruppe in Form von CO_2 abspaltete, und salzsaures Chrysoidin zurückgebildet wurde, welch letzteres sich alsdann unter dem weiteren Einflusse von Salzsäure, durch Spaltung der Azokettung — N = N — weiter zerlegte; denn die Bildung von Phenol war nachzuweisen.

Diese Annahme bestätigte ich, indem ich Chrysoidin ebenfalls mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzte. Ich erhielt dabei dieselbe schwärzlich braune Masse wie beim Behandeln des Chrysoidinharnstoffs mit Salzsäure. — Beide Reactionsprodukte, sowohl das aus dem Chrysoidinharnstoff, als auch das aus dem Chrysoidin erhaltene wurden mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat konnten dann in beiden Fällen grosse Mengen von Phenol nachgewiesen werden. Die Retortenrückstände bildeten jedesmal eine braunrothe Masse. Witt giebt in seiner angeführten Abhandlung an, dass das rückständige Produkt wahrscheinlich identisch sei mit dem durch Oxydation des entsprechenden Triamidobenzols entstehenden. Es gelang mir jedoch nicht den Körper zu fassen, ich konnte nur die Uebereinstimmung der Eigenschaften des durch Spaltung des Chrysoidins entstandenen Körpers mit dem, welchen ich bei der Spaltung des Chrysoidinharnstoffs erhielt, constatiren.

Spaltung des Chrysoidinharnstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

In den Azoverbindungen wird bekanntlich die Azogruppe $-N=N-$ durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von zwei Amidogruppen gespalten. Bei dem Chrysoidin müsste demnach die Spaltung so vor sich gehen, dass einerseits Anilin, andererseits Triamidobenzol gebildet würde·

$$\begin{array}{l|l} C_6H_5N & NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \\ +H_2 & +H_2 \end{array}$$

$$= C_6H_5-NH_2 + NH_2-C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Anilin — Triamidobenzol.

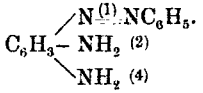
Witt schreibt über seine dahin gehenden Versuche: „Die Anwendung milder Reductionsmittel wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure scheint zur Bildung von Hydrazokörpern zu führen. Es entstehen hellgelbe Lösungen, die

begierig Sauerstoff, unter theilweiser Rückbildung von Chrysoidin, verschlucken. Dagegen führt die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure zur endgiltigen Spaltung der Azogruppe. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte, durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite, alkalisch gemachte Lösung gab bei der Destillation eine milchige Flüssigkeit, aus der durch wiederholte Destillation, durch Abheben des sich ausscheidenden Oeles und Rectification nahezu die theoretische Menge von Anilin erhalten werden konnte, welches durch den Siedepunkt und die üblichen Reactionen als solches erkannt wurde. Eine Probe des zur Bereitung des Chrysoidins verwandten Anilins versiedete genau innerhalb derselben Temperaturgrenzen. Das in der Retorte gebliebene Produkt zeigte die folgenden Reactionen:

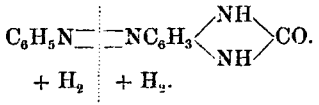
1. Es bräunte sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Abscheidung eines neuen, basischen, in verdünnter Säure mit rothbrauner Farbe löslichen Farbstoffes.

2. Die angesäuerte Lösung lieferte beim Zufügen eines beliebigen Oxydationsmittels, wie Eisenchlorid, Salpetersäure, Natriumnitrit, Kaliumchromat, unter charakteristischer Rothfärbung denselben Farbstoff.

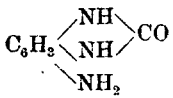
Da eine Abscheidung der freien, in obiger Flüssigkeit offenbar enthaltenen Base an der grossen Oxydirbarkeit derselben scheiterte, so wurde versucht, durch Vergleichung der obigen Reactionen mit denen auf anderem Wege erhaltener Basen, die Natur des zweiten Reactionsproduktes des Chrysoidins festzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dass beim Phenylendiamin keine der obigen Reactionen zutraf. Dagegen zeigte eine Lösung von Triamidobenzol, die ich mir durch Reduction des aus Acetanilid durch Nitrirung erhaltenen Binitroanilins dargestellt hatte, eine völlige Uebereinstimmung des Verhaltens. Da nun das erhaltene Triamidobenzol seiner Constitution zufolge die drei Amidgruppen nur in der unsymmetrischen. (1. 2. 4.) Stellung enthalten kann, so ist durch die obige Uebereinstimmung auch für das Chrysoidin die 1. 2. 4. Stellung der Azogruppe und der beiden Amidgruppen erwiesen:



Diesen Versuchen Witt's analog war zu erwarten, dass der von mir dargestellte Chrysoidinharnstoff durch nascirenden Wasserstoff in folgender Weise zerlegt werde:

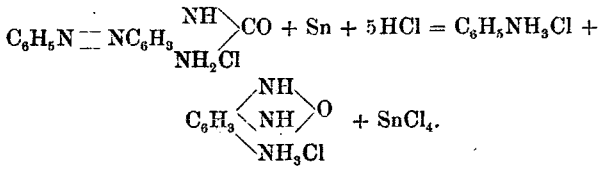


Es musste sich also einerseits Anilin, andererseits ein Körper von der Constitution:



bilden. — Gelang es mir, diesen Körper zu fassen und zu charakterisiren, so war damit unzweifelhaft festgestellt, dass die beiden Amidgruppen im Chrysoidin an ein und demselben Benzolkern angelagert sind.

Um unnöthige Ueberschüsse an Zinn und Salzsäure zu vermeiden, wendete ich die durch folgende Zersetzungsgleichung angezeigten Gewichtsmengen der einzelnen Reagentien an; also auf 1 Mol. Chrysoidinharnstoff 5 Mol. Salzsäure und 1 At. Zinn:

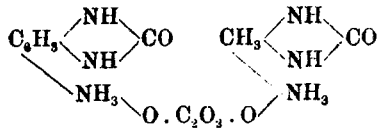


Ich trug 100 Grm. des dargestellten Chrysoidinharnstoffs nach und nach in einen Kolben ein, in welchem 50 Grm. Zinn mit 250 Grm. concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,2) bis zur Wasserstoffentwicklung erhitzt war. — Die orange Färbung des Chrysoidinharnstoffs verschwindet sofort. Später tritt allerdings wieder eine Braunfärbung der Lösung ein, die jedoch nicht durch die Farbe des Chrysoidinharnstoffs bedingt ist, sondern von der Oxydation der

entstandenen Amidoprodukte herrührt. — Nachdem der Chrysoidinharnstoff eingetragen war, wurde noch eine Zeit lang erhitzt, und darauf die salzsaure Lösung ganz eingedampft. Dieses ist nöthig, um das vollständige Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff zu ermöglichen. Der Rückstand wurde in viel heissem Wasser gelöst, und in die immer warm gehaltene Lösung ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles Zinn ausgefällt war. Das Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn, welches eine vollständig farblose Lösung bildet, bewirkte ich, um die Oxydation möglichst zu vermeiden, nicht in einer Schale, sondern in einem Kolben unter stetigem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Es konnte jedoch trotzdem eine Braunfärbung der Lösung nicht verhindert werden.

Der krystallisirende Rückstand musste aus salzsaurem Anilin und aus salzsaurem Amidophenylenharnstoff bestehen.

Zur Entfernung des Anilins wurde der krystallinische Rückstand mit Wasser gelöst und mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Das so entstandene freie Anilin wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Nachdem alles Anilin abdestillirt war, was durch die Anilinreaction mit Chlorkalklösung leicht zu controliren ist, wurde die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit zur Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt, und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Zum Filtrat wurde nun, um das salzsaure Salz der Base zu gewinnen, soviel Chlorbaryum zugesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelsäure gerade noch eine schwache Trübung zeigte. Das salzsaure Salz konnte aber aus der wässrigen Lösung nicht gut krystallisirt erhalten werden. Es wurde deshalb die Lösung kochend heiss mit oxalsaurem Ammon versetzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das oxalsaure Salz des neuen Körpers ab. Zur Reinigung wurde dasselbe mit etwas Thierkohle in concentrirter wässriger Lösung gekocht und filtrirt. Aus dem jetzt nur noch schwach bräunlichen Filtrat scheidet sich nun beim Erkalten das oxalsaure Salz der gesuchten Verbindung:



in fast ganz weissen, meist kuglig zusammengeballten, mikroskopischen Nädelchen ab.

Das Salz ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Die Verbrennung gab folgende Resultate:

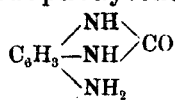
1. 0,1627 Grm. Substanz gaben 0,0651 Grm. H_2O und 0,2935 Grm. CO_2; dies entspricht 4,38 % H und 49,44 % C.

2. 0,1543 Grm. Substanz gaben 0,0615 Grm. H_2O und 0,2806 Grm. CO_2; dies entspricht 4,43 % H und 49,59 % C.

3. 0,1090 Grm. Substanz gaben bei 19° und 753 Mm. B. 21,2 Ccm. N, entsprechend 22,1 % N.

	Gefund.:		Berechn. f. $(C_7H_7N_3O)_2 . \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$:
H	4,38 %	4,43 %	4,12 %
C	49,44 „	49,59 „	49,49 „
N	22,1 „	—	21,7 „

Der Amidophenylenharnstoff:



lässt sich aus dem oxalsauren Salz leicht darstellen, sobald man dasselbe in heisser Salzsäure löst und dann mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Beim Erkalten scheiden sich alsdann Krystallblättchen der freien Base aus, die aus Wasser umkrystallisirt, in prachtvollen, glänzenden, meist lanzettförmigen, fast farblosen Blättchen erhalten wurden.

Der Amidophenylenharnstoff ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. In heissem Alkohol ist er ebenfalls leicht löslich. Beim Erhitzen auf 220° tritt Zersetzung unter Schwärzung der Masse ein.

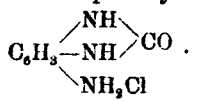
1. 0,1361 Grm. Substanz gaben 0,0638 Grm. H_2O und 0,2807 Grm. CO_2, entsprechend 5,21 % H und 56,6 % C.

2. 0,2654 Grm. Substanz gaben 0,1190 Grm. H_2O und 0,5491 Grm. CO_2, entsprechend 4,99 % H und 56,4 % C.

3. 0,2155 Grm. Substanz gaben bei 14° und 764 Mm. B. 51,0 Ccm. N, entsprechend 28,0 % N.

	Gefunden:		Berechnet für $C_7H_7N_3O$:
H	4,99 %	5,2 %	4,7 %
C	56,62 „	56,40 „	56,4 „
N	28,00 „	28,20 „	28,2 „

Salzsaurer Amidophenylenharnstoff:



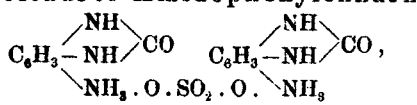
Die freie Base wurde mit absolutem Alkohol in ziemlich verdünnte Lösung gebracht und heiss mit der gerade genügenden Menge Salzsäure versetzt. Das salzsaure Salz schied sich alsdann in weissen, mikroskopischen Nädelchen ab.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und nur sehr unvollkommen löslich in Alkohol.

0,2250 Grm. Substanz gaben 0,1766 Grm. AgCl, entsprechend 19,4 % Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_8N_3OCl$:
Cl	19,4 %	19,14 %.

Schwefelsaurer Amidophenylenharnstoff:



scheidet sich aus der heissen Lösung der freien Base in absolutem Alkohol auf Zusatz der gerade genügenden Menge Schwefelsäure in weissen, mikroskopischen Nädelchen ab. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0,2477 Grm. Substanz gaben 0,1464 Grm. $BaSO_4$; dies entspricht 24,87 % H_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_6O_9S$:
H_2SO_4	24,87 %	24,75 %

Nachdem die Löslichkeitsverhältnisse der Salze des Amidophenylenharnstoffs festgestellt waren, gelang es mir,

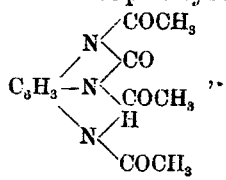
einen andern und zu besserer Ausbeute führenden Weg zur Trennung und Reinigung des Amidophenylenharnstoffs vom Anilin zu finden.

Der entzinnte, eingedampfte, krystallisirte Rückstand, bestehend aus salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidophenylenharnstoff, wurde mit absolutem Alkohol heiss digerirt. Das salzsaure Anilin geht in Lösung, während der salzsaure Amidophenylenharnstoff ungelöst bleibt. Darauf wurde filtrirt und mit warmem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Der auf dem Filter gesammelte salzsaure Amidophenylenharnstoff wurde mit Wasser gelöst und mit etwas Bleiacetat versetzt. Das Blei wurde alsdann mit Schwefelwasserstoff als Schwefelblei niedergeschlagen und abfiltrirt.

Durch dieses Verfahren wird die Lösung fast vollständig entfärbt, und man vermeidet so die mit grossen Verlusten verbundene Entfärbung mittelst Thierkohle.

Durch kohlensaures Natron wird sodann, wie oben angegeben, die freie Base gefällt und umkrystallisirt.

Ein Triacetyl-Amidophenylenharnstoff:



lässt sich leicht darstellen, sobald man 3 Grm. Amidophenylenharnstoff mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und 12 Grm. Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Derselbe wurde mit Wasser ausgekocht, filtrirt und gut mit Wasser ausgewaschen. Der verbleibende Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Acetylverbindung in feinen, seideglänzenden, weissen Nädelchen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und schmelzen bei 248°.

1. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,1037 Grm. H_2O und 0,5175 Grm. CO_2, entsprechend 4,64% H und 56,9% C.

2. 0,2521 Grm. Substanz gaben 32,1 Ccm. N bei 10,8° und 750,5 Mm. B.; dies entspricht 15,35 % N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4N_3(COCH_3)_3$:
C	56,90 %	56,73 %
H	4,64 „	4,73 „
N	15,35 „	15,24 „.

Dicarbonyl-Triamidobenzol:



Werden zwei weitere Wasserstoffatome in dem Amidophenylenharnstoff durch die Carbonylgruppe ersetzt, so erhält man einen Körper von obiger Constitution. Man kann denselben auffassen als ein Triamidobenzol, in welchem vier Atome Wasserstoff durch zwei zweiwerthige Carbonylgruppen ersetzt sind, also als Biuret, in welchem drei Atome Wasserstoff durch den dreiwerthigen Benzolrest $(C_6H_3)^{III}$ vertreten werden.

Ich erhielt diese Verbindung auf folgende Weise:

Der Amidophenylenharnstoff wurde mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in starkwandige Glasröhren eingeschmolzen und etwa 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Darauf wurde der Röhreninhalt, nach Abtreiben des überschüssigen Chlorkohlenoxyds, mit heissem Wasser digerirt, und der ungelöste Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat enthält den bei der Reaction entstandenen salzsauren Amidophenylenharnstoff. Derselbe bleibt nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbad als schwarzbraun gefärbte Krystallmasse zurück. Um dieselbe zu entfärben, wurde sie mit wenig Wasser aufgenommen, mit etwas Zinnchlorür digerirt, und darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Die nunmehr farblose Lösung wurde darauf mit Natriumcarbonatlösung versetzt, und es schieden sich alsbald die eigenthümlich lanzettförmigen Krystallblättchen des Amidophenylenharnstoffs aus der Lösung ab.

Der ursprüngliche, in Wasser unlösliche Rückstand bestand in schwach bräunlich gefärbten Krystallblättchen,

die auch in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Anilin und Säuren unlöslich waren, jedoch sehr leicht löslich in wässrigen Alkalien. Durch Säuren wurden sie aus den alkalischen Lösungen wieder ausgefällt.

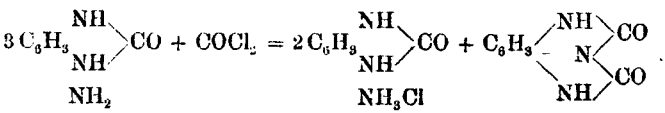
Zur Reinigung wurde der Körper zunächst mit Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Alkohol wiederholt digerirt. — Die Analyse stimmte mit der Zusammensetzung des Tricarbonyl-Triamidobenzols überein.

1. 0,1518 Grm. Substanz gaben bei 8,5° und 751,5 Mm. B. 15,3 Ccm. Stickstoff, entsprechend 24,01 % N.

2. 0,1285 Grm. Substanz gaben 0,0335 Grm. H_2O und 0,2612 Grm. CO_2, entsprechend 2,89 % H und 55,43 % C.

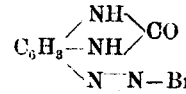
	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5N_3O_2$:
N	24,01 %	24,00 %
H	2,89 „	2,85 „
C	55,43 „	54,85 „.

Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Durch die weiteren Carbonylgruppen ist der basische Charakter der ursprünglichen Verbindung ganz verloren gegangen; der Körper ist gegen Säuren vollständig indifferent. Die Verbindung zeigt jetzt im Gegentheil den Charakter einer Säure, indem sie, wie oben erwähnt wurde, mit Basen eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht, aus welcher sie auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden wird.

Diazophenylendiaminharnstoffbromid:



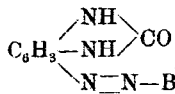
Die Diazotirung des Amidophenylenharnstoffes habe ich auf verschiedene Weise versucht, ohne dass ich direct zu

einem zufrieden stellenden Resultate gelangte. — Das schwefelsaure Salz des Amidophenylenharnstoffs wurde in Alkohol sehr fein vertheilt suspendirt, und in die gut gekühlte Mischung ein langsamer Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Die Krystallnädelchen des schwefelsauren Salzes verschwanden nach und nach, und an ihre Stelle traten grünlich gefärbte Krystallblättchen. Dieselben Krystalle erhielt ich auch, indem ich das salzsaure Salz auf ganz dieselbe Weise behandelte. Ich gelangte jedoch in keinem Falle zu einem analysenreinen Produkt. Da ich vermuthete, dass die Verunreinigung von noch unverändert gebliebenen Theilchen des suspendirten schwefelsauren, resp. salzsauren Salzes herrührte, versuchte ich, die Diazotirung in wässriger Lösung vorzunehmen. Es wurde zu diesem Zwecke das schwefelsaure Salz des Amidophenylenharnstoffs in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert. In die mit Eis gut gekühlte Lösung wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Nach längerem Einleiten und Stehenlassen der mit salpetriger Säure gesättigten Lösung schieden sich wiederum schöne, gelbgrüne Krystallblättchen ab, welche abfiltrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. — Aber auch der so erhaltene Körper lieferte bei seiner Analyse keine zufriedenstellenden Resultate, die mir über die Zusammensetzung des Körpers Aufschluss gegeben hätten.

Die erhaltenen Krystalle zeigten aber vollkommen die Eigenschaften der Diazokörper; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trat Stickstoffentwicklung ein, und für sich erhitzt, zersetzte sich der Körper unter heftiger Verpuffung.

Da es mir nicht gelang, die Diazoverbindung rein zu erhalten, so war ich bestrebt, ein Derivat derselben darzustellen, um auf diese Weise vielleicht ein analysenreines Produkt zu gewinnen. Ich versuchte zunächst durch Behandeln der Diazoverbindung mit Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, das Perbromid derselben darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Diazoverbindung in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst. Beim Zusatz von einigen Tropfen

Brom scheidet sich das Diazoperbromid in gelbrothen Krystallnadeln aus, welche abfiltrirt und getrocknet wurden. Das Diazoperbromid ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet auch im vollkommen trocknen Zustande Brom ab, indem es nach und nach in das Diazobromid übergeht. Durch Digeriren mit warmem Alkohol wurde die Abspaltung des Broms beschleunigt und so erhielt ich das Diazobromid des Amidophenylenharnstoffs in wohlausgebildeten, gelben Krystallblättchen, welche nach der Analyse folgende Zusammensetzung hatten:



1. 0,4288 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,3314 Grm. AgBr, entsprechend 0,1411 Grm. Br oder 32,89 % Br.

2. 0,2754 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 57,5 Ccm. N bei 19,2° und 755 Mm. B.; dies entspricht 23,61 % N.

3. 0,4387 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0899 Grm. H_2O und 0,5586 Grm. CO_2; entsprechend 2,27 % H und 34,72 % C.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5N_4OBr$:
Br	32,89 %	33,15 %
N	23,61 „	23,24 „
H	2,27 „	2,08 „
C	34,72 „	34,85 „.

Oxydationsprodukt des Amidophenylenharnstoffs.

Wurde eine wässrige Lösung des Amidophenylenharnstoffs mit wässrigen Lösungen von Chlorkalk, Kaliumbichromat oder Brom versetzt, so schied sich in allen Fällen ein dunkelblauer Farbstoff ab, welcher bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels wieder zerstört wurde. Der Farbstoff, welcher stets in blauen Flocken ausfiel, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Ich versuchte dadurch ein reines Produkt zu erhalten, dass ich in eine stark verdünnte wässrige Lösung des Amidophenylenharnstoffs Bromdämpfe einleitete, so lange, als gerade noch eine Fällung eintrat. Das Produkt wurde abfiltrirt, gut mit

Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Jedoch scheint die Oxydation nicht in glatter Weise vor sich zu gehen, da mehrere auf diese Weise dargestellte Proben des Farbstoffes bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate ergaben. — Der Farbstoff ist ziemlich reichlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Dresden, org.-chem. Laborat. von Prof. Schmitt.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

Å. G. Eckstrand.

Die Naphtoësäuren wurden in der von Witt[1]) angegebenen Weise dargestellt. Für grössere Bequemlichkeit und um die Ausbeute an rohem Naphtonitril womöglich zu steigern, wandte ich zur Destillation des Gemenges von naphtalinsulfonsaurem Kalium oder Natrium und Ferrocyankalium eine flache, gusseiserne Pfanne an. Diese Pfanne hatte eine Höhe von 75 Mm. und einen inneren Durchmesser von 240 Mm. Der Deckel hatte denselben Durchmesser und war am Rande konisch abgedreht, so dass er genau in eine entsprechende Ausdrehung an der Pfanne hineinpasste. Durch einen Bügel konnte er zudem dicht aufgeschraubt werden. Das Abzugsrohr für die Destillationsprodukte war unmittelbar unter dem Deckel angebracht. Diese Anordnung machte das Einfüllen leicht und ebenso das Reinigen nach dem Gebrauche. In diesem Gefässe wurde das wohl getrocknete Gemisch in Mengen von 1 bis 1,2 Kilo destillirt, wobei zum Erhitzen Kohlen- oder Gasfeuer angewandt wurde. Infolge der geringen Höhe und grossen Bodenfläche des Gefässes vertheilte sich die Hitze

[1]) Ber. 6, 448.

schnell und gleichmässig über die ganze Masse; dem entsprechend wurde auch eine gute Ausbeute an rohem Naphtonitril erzielt, nämlich 37 Proc. oder mehr des angewandten Natriumnaphtalinsulfonates. Bei verschiedenen Versuchen habe ich als die ergiebigsten Mischungsverhältnisse 700 Grm. Sulfonat und 500 Grm. gelbes Blutlaugensalz gefunden. Eine grössere Menge des letzteren vermehrte die Ausbeute nicht.

Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wurde umdestillirt, wobei die zuerst und zuletzt übergehenden Antheile gesondert aufgefangen wurden, und nur der zwischen den ungefähren Temperaturgrenzen $280^0 - 311^0$ übergehende Theil als Naphtonitril weiter verarbeitet. Das bei Sommertemperatur flüssige Gemisch wurde stark gekühlt, wobei der grösste Theil zu einer bei $36^0 - 37^0$ schmelzenden Masse erstarrte. Es war also fast reines α-Naphtonitril, was durch die Verseifung bestätigt wurde, indem dabei reine α-Naphtoësäure entstand.

Ehe ich zur Darstellung und Trennung der aus dem Naphtonitril erhaltenen α- und β-Naphtoësäuren übergehe, mag hier eines Körpers gedacht werden, der aus einem hauptsächlich α-Naphtonitril enthaltenden Rohprodukt erhalten wurde. Bei dieser Gelegenheit destillirte nämlich über 311^0 ein schweres Oel über, welches, sich selbst überlassen, bald weisse glänzende Krystalle absetzte, die schwefelhaltig, aber stickstofffrei waren. Es stellte sich bald heraus, dass diese Krystalle ein Gemenge zweier Verbindungen waren, die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol trennen liessen. Die eine trat in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 111^0 (uncorr.) auf, die andere in Blättern vom Schmelzp. 148^0. Die Ausbeute war sehr gering, besonders von den letztgenannten, die daher wegen Mangels an Material nicht haben untersucht werden können.

Der bei 111^0 schmelzende Körper war sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol, auch in warmem Eisessig und Alkohol. Aus einer warmen Alkohollösung schied er sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten farblosen Krystallnadeln aus.

1. 0,2901 Grm. gaben nach Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0,1677 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,2114 Grm. gaben, mit Bleichromat und Sauerstoffgas verbrannt, 0,6475 Grm. CO_2 und 0,0979 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$C_{30}H_{20}SO$	$C_{30}H_{21}SOH$
C	—	83,53	84,11	83,72 %
H	—	5,10	4,67	5,11 „
S	7,93	—	7,47	7,44 „

Gemäss dieser Analyse hat man somit die Wahl zwischen den beiden Körpern $C_{30}H_{20}SO$ und $(C_{10}H_7)_3S.OH$; die letztere Formel ist die eines Trinaphtylsulfinhydrates, aber die Eigenschaften des Körpers stehen nicht im Einklange mit einer solchen Auffassung. Er war nämlich unlöslich in Säuren und Alkalien, die Gegenwart einer Hydroxylgruppe daher von vornherein sehr unwahrscheinlich, was noch mehr durch seine völlige Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid bestätigt wurde. Bei einem Versuche wurde der Körper mit dem Anhydrid am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden; bei einem anderen wurde er mit dem Anhydrid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt, und doch war kein Acetat gebildet; denn beim Erkalten krystallisirte der Körper mit dem Schmelzp. 111° unverändert aus.

Natriumamalgam war auch ohne Einwirkung in einer kochenden, alkoholischen Lösung.

Es bleibt also die Formel $C_{30}H_{20}SO$ als die wahrscheinlichste übrig, und diese wurde auch durch die Bromverbindung bestätigt. Das Oxysulfid liess sich leicht bromiren, indem es in Schwefelkohlenstoff gelöst mit etwas Jod und Brom versetzt, und die Lösung über Nacht stehen gelassen wurde. Das Lösungsmittel wurde nachher verdunstet, und der Rückstand mit schwefligsaurem Wasser gewaschen. Aus einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff schoss die Verbindung beim Verdunsten des letzteren in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln an, welche nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 182° (uncorr.) schmolzen.

1. 0,2123 Grm. gaben 0,4194 Grm. CO_2 und 0,0550 Grm. H_2O.
2. 0,2259 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 0,1948 Grm. AgBr.
3. 0,2500 Grm. lieferten 0,0869 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{30}H_{17}Br_3SO$
C	53,87	—	—	54,13 %
H	2,87	—	—	2,55 „
Br	—	36,69	—	36,09 „
S	—	—	4,77	4,81 „

Diese Bromverbindung löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer dagegen auch in heissem Alkohol und Eisessig. Was die nähere Constitution des Oxysulfides $C_{30}H_{20}SO$ anbetrifft, so kommen wahrscheinlich Reste von drei Naphtalingruppen darin vor, und man könnte sich den Bau des Moleküles durch die Formel $C_{10}H_7-S-C_{10}H_6-O-C_{10}H_7$ vergegenwärtigen. Wenn diese Formel den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung darstellt, so würde die Verbindung gleichzeitig Naphtyläther und Naphtylsulfid sein: eine Verbindungsart, die bisher wenig bekannt ist. Es mag übrigens daran erinnert werden, dass Koelle[1]) gewissermassen ähnliche, obwohl nicht schwefelhaltige Verbindungen erhalten hat, wie z. B. den Aethylendinaphtyläther:

$$C_{10}H_7O-C_2H_4-OC_{10}H_7,$$

der in seiner Structur dem Naphtyloxysulfide wahrscheinlich analog ist. Man würde das letztere dem entsprechend vielleicht als einen Naphtylenthionaphtyläther anzusprechen haben.

Um die Natur des Oxysulfides etwas näher zu erforschen, wurde dasselbe der Einwirkung von Chromsäure und Salpetersäure unterworfen, wobei die eine von den drei Naphtylgruppen leicht abgespalten wurde.

Verhalten gegen Chromsäure. Das Naphtyloxysulfid wurde in Eisessig gelöst, die Lösung einige Zeit mit Kaliumdichromat erhitzt und sodann mit Wasser versetzt. Der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten der con-

[1]) Ber. **13**, 1953.

centrirten Lösung in schwach röthlichen Prismen, deren Schmelzp. gegen 162° (uncorr.) lag. Die Farbe der Krystalle rührte wahrscheinlich von einer Verunreinigung her; denn sie wurde durch Umkrystallisiren schwächer.

1. 0,1771 Grm. gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,0777 Grm. H_2O.
2. 0,0688 Grm. gaben 0,0548 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{20}H_{14}SO$
C	78,82	—	79,47
H	4,81	—	4,63
S	—	10,93	10,59

Wie man sieht, stimmt die Analyse ziemlich mit der berechneten Formel; es mag jedoch dahingestellt bleiben, wie dieselbe zu deuten ist. Man kann sich nämlich dabei entweder ein im Naphtalinkern oxydirtes Naphtylsulfid oder, was wahrscheinlicher ist, ein Dinaphtylsulfoxyd $(C_{10}H_7)_2SO$ vorstellen. Die Ausbeute an diesem Körper war gering, und das mir zu Gebote stehende Material reichte nicht hin, um seine Eigenschaften weiter zu studiren.

Dinitronaphtylsulfid.

Salpetersäure übte auf das Naphtyloxysulfid, $C_{30}H_{20}SO$, eine noch weiter greifende Einwirkung aus. Das Oxysulfid wurde mit einer Säure von 1,21 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohre 3 bis 4 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Die erhaltene gelbe Substanz war unlöslich in Alkalien und beinahe unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff und wurde daher aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei sie in kleinen goldgelben Prismen vom Schmelzp. 230°—231° (uncorr.) erhalten wurde. Die Löslichkeit in Eisessig war übrigens sehr gering, sogar beim Kochen. Die Ausbeute an dem neuen Körper war sehr gut.

1. 0,1944 Grm. gaben 0,1261 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1812 Grm. gaben bei 15,2° und 762,2 Mm. 12 Ccm. N.
3. 0,1963 Grm. gaben 0,4614 Grm. CO_2 und 0,0664 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$(C_{10}H_6NO_2)_2S$
C	—	—	64,10	63,83
H	—	—	3,70	3,19
N	—	7,78	—	7,44
S	8,90	—	—	8,51

Es war also ein Dinitronaphtylsulfid gebildet, d. h. das Oxysulfid war durch die Salpetersäure gespalten, und der den Schwefel enthaltende Naphtalinrest nitrirt worden. Es ist nun wohl möglich, dass in der salpetersauren Mutterlauge vom Dinitronaphtylsulfid ein nitrirtes Naphtol enthalten war, was bezüglich der Natur und Constitution des Oxysulfids $C_{30}H_{20}SO$ vom grössten Interesse gewesen wäre; leider reichte jedoch das Material nicht hin, um eine solche Thatsache festzustellen. Es mag noch hinzugefügt werden, dass beim Oeffnen des Rohres sich kein Druck bemerkbar machte.

Die obige Untersuchung hat nicht die Frage beantworten können, was für Naphtylgruppen, α- oder β-, in die Verbindung $C_{10}H_7—S—C_{10}H_6—O—C_{10}H_7$ eingehen. Die nähere Untersuchung des α- und β-Naphtylsulfides wird über diese Frage etwas Licht werfen können. Was die Entstehung des Naphtyloxysulfides bei dem hier behandelten Vorgange betrifft, so mag sie der gleichzeitigen Bildung von Naphtylsulfid und Naphtol zuzuschreiben sein, indem sich diese bei der Destillation unter Wasserstoffabspaltung vereinigen im Sinne der Gleichung:

$$(C_{10}H_7)_2S + C_{10}H_7OH = C_{10}H_7—S—C_{10}H_6—O—C_{10}H_7 + H_2)$$

Nach Stenhouse[1]) entsteht bei der trocknen Destillation des benzolsulfonsauren Natriums Phenylsulfid, und man wird auch für das Naphtylsulfid eine analoge Bildungsweise annehmen können. Ein in dem angewandten Naphtalinsulfonate vorhandener Ueberschuss an Alkali macht auch die Bildung des Naphtols leicht erklärlich. Die hier gegebene Auseinandersetzung entbehrt noch der experimentellen Bestätigung. Den betreffenden Versuch, Destillation eines Gemenges von Naphtol und Naphtylsulfid, habe ich wegen Mangels an letzterem noch nicht ausführen können. Ein derartiger Versuch wird auch wahrscheinlich über die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Formel entscheiden,

[1]) Ann. Chem. **140**, 288.

sowie interessante Aufschlüsse über andere hierher gehörige Fragen geben.

Die oben (S. 140) genannte Mischung der beiden Naphtonitrile wurde nach der Methode von Merz und Mühlhäuser[1]) im Digestor mit alkoholischer Natronlauge gegen 2 Stunden auf 130°—140° erhitzt, wobei die Verseifung leicht und vollständig erfolgte. Die im Digestor erhaltene Mischung von α- und β-naphtoësaurem Natrium wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und das Säuregemisch mit Kalkwasser gekocht, wobei das Calcium-α-naphtoat in Lösung ging, wogegen das β-Naphtoat zum grössten Theile ungelöst zurückblieb. Die Calciumnaphtoate wurden sodann mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die freien Säuren getrocknet. Auf diese Weise konnten die beiden Säuren in genügender Reinheit dargestellt werden.

In der Farbenindustrie wird jetzt das β-naphtalinsulfonsaure Natrium fabrikmässig dargestellt, und dieses Produkt eignet sich vorzüglich für die Bereitung der β-Naphtoësäure, weil das α-Sulfonat nicht oder nur ganz wenig darin vorzukommen scheint. Dagegen enthält es mehr oder weniger Disulfonat, in Folge dessen das daraus erhaltene rohe Naphtonitril bemerkenswerthe Mengen Dicyannaphtalin enthält. Das Rohnitril wurde daher umdestillirt, und das bis gegen 310° übergehende, hauptsächlich β-Nitril und etwas Naphtalin enthaltend, für sich genommen. Ueber diese Temperaturgrenze hinaus destillirte Dicyannaphtalin oder richtiger ein Gemenge verschiedener Dicyannaphtaline. Zuletzt bleibt in der Retorte eine pechähnliche Masse zurück. Um aus der ersten Fraction β-Naphtoësäure zu erhalten, wurde sie im Digestor verseift, das Verseifungsprodukt mit einer grösseren Menge Wasser ausgelaugt, und die Lösung bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen. Naphtalin und andere färbende Verunreinigungen setzten sich inzwischen zu Boden, und das Filtrat wurde nachher zur Krystallisation eingedampft. Aus dem so gewonnenen Natriumnaphtoat erhielt

[1]) Ber. 3, 709.

ich eine β-Naphtoësäure, die bei 182°—183° schmolz, also ganz rein war. In dieser Weise gelingt es, die β-Naphtoësäure auch in grösseren Mengen leicht und billig darzustellen.[1])

Derivate der α-Naphtoësäure.

α-Naphtonitril, $C_{10}H_7CN$, lässt sich, wie aus der Litteratur ersichtlich, in mehrfacher Weise darstellen; die Witt'sche Darstellungsmethode, die sich bis jetzt am meisten bewährt hat, besonders wenn grössere Mengen erhalten werden sollen, ist, wie sie von mir angewandt wurde, oben in ihren Einzelheiten geschildert worden. Hausamann[2]) giebt an, 60%—70% der berechneten Ausbeute an rohem Naphtonitril bekommen zu haben; bei meinen Versuchen habe ich im Allgemeinen nur eine Ausbeute von gegen 55% erzielt. Das durch Umdestilliren gereinigte Nitril erstarrte bald beim Stehen in der Kälte zu einer compakten Masse von Nadeln oder Blättern, die bei 36°—37° schmolzen. Nach Merz und Mühlhäuser[3]) liegt der Schmelzp. bei 37,5°.

α-Naphtamid, $C_{10}H_7CONH_2$, bildete sich leicht und als hauptsächliches Produkt, wenn ich α-Naphtonitril mit alkoholischer Kalilauge 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler kochen liess; beim Erkalten der Lösung setzte sich das Naphtamid in weissen Krystallnadeln vom Schmelzp. 203° ab. Diese Verbindung ist früher von Hofmann[4]), der ihren Schmelzp. zu 203°[5]), und Rakowsky[6]), der denselben zu 128° angiebt, erhalten worden.

---

[1]) Den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst und der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bin ich für ihre bereitwillige Ueberlieferung von grösseren Partieen des β-naphtalinsulfonsauren Natriums zum Dank verpflichtet.

[2]) Ber. **9**, 1514.

[3]) Z. Ch. **1869**, S. 71.

[4]) Ber. **1**, 39.

[5]) Durch einen Druckfehler ist der Schmelzp. 244° angegeben worden.

[6]) Ber. **5**, 319.

0,2425 Grm. gaben 0,6895 Grm. CO_2 und 0,1180 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7CONH_2$:
C	77,56	77,18 %
H	5,40	5,26 „

Das α-Naphtamid blieb unverändert auch beim Kochen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, obwohl es sich darin löste. Nach Zusatz von Wasser zur Lösung entstand nämlich ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 203° zeigte.

Was die vollständige Verseifung des α-Naphtonitrils und des α-Naphtamids zu Naphtoësäure betrifft, so muss hervorgehoben werden, dass alkoholische Kalilauge bei gewöhnlichem Druck dieselbe kaum oder doch erst nach sehr langer Zeit durchzuführen im Stande ist. Bei den entsprechenden β-Verbindungen geht diese Umsetzung ungleich rascher vor sich. Das α-Naphtamid scheint somit widerstandsfähiger zu sein, als das β-Naphtamid. Am leichtesten gelingt die Verseifung des α-Naphtonitrils durch alkoholische Kali- oder Natronlauge im Digestor bei einer Temperatur von 130°—140°. In weniger als zwei Stunden kann man so auch grössere Mengen verseifen. Eine Methode, die sich nur für kleinere Verseifungsversuche eignet, besteht darin, das Nitril mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150°—160° während einiger Stunden zu erhitzen, wobei die Naphtoësäure ganz rein erhalten wird.

Monochlor-α-naphtonitril vom Schmelzp. 145°.

Das α-Naphtonitril vom Schmelzp. 36°—37° wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, etwas Jod zugesetzt und Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde nachher zur Verjagung des Lösungsmittels erhitzt, und der Rückstand, nach Waschen mit Schwefeldioxyd enthaltendem Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Verbindung in grossen gelben Nadeln vom Schmelzp. 145° anschoss. Wurde statt des Schwefelkohlenstoffs Eisessig angewandt, so erhielt ich das Chlornitril in weissen Nadeln, die im Uebrigen der vorigen Verbindung

gleich waren. Die gelbe Farbe rührt also wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung her. Mit Schwefelkohlenstoff war die Ausbeute an reinem Chlornitril weit grösser, als mit Eisessig.

0,2113 Grm. gaben 0,5408 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6ClCN$:
C	69,80	70,40 %
H	3,55	3,20 „

Das Amid, $C_{10}H_6Cl.CONH_2$, wurde aus dem Chlornitril erhalten, indem dasselbe einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekocht wurde. Es bildet hübsche Blätter oder Tafeln, ist auch in warmem Alkohol schwerlöslich. Schmelzp. 239°.

0,2281 Grm. gaben 0,5357 Grm. CO_2 und 0,0837 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	64,05	64,23 %
H	4,07	3,89 „

Beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse, essigsaure Lösung des α-Naphtonitrils entstanden auch schmierige Produkte, die nach einer Analyse höhere Chlorderivate enthielten, aber nicht weiter untersucht worden sind. Dagegen ist es mir nicht gelungen, das reine Monochlornitril höher zu chloriren, obwohl ich das Chlorgas in eine kochende Eisessiglösung des Chlornitrils bei Gegenwart von Jod oder sogar Aluminiumchlorid eingeleitet habe.

Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 245°.

Durch Erhitzen des obigen Monochlor-α-naphtonitrils mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre und durch directe Chlorirung der α-Naphtoësäure in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Jod wurde dieselbe Chlornaphtoësäure erhalten. Sie bildet farblose Nadeln, die in Alkohol leicht, in Eisessig und Benzol dagegen schwerlöslich sind. Sublimirt schon vor dem Schmelzen in weissen, hübschen Nadeln vom Schmelzp. 245°. Es verdient bemerkt zu werden, dass das gelbe Chlornitril bei der Verseifung eine ganz farblose Säure lieferte.

0,2030 Grm. gaben 0,4758 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5Cl.CO_2H$:
C	63,94	63,92 %
H	3,64	3,39 „

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ca+2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser, bildet farblose Nadeln, die zur Lösung gegen 116 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur erfordern.

1. 0,3010 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0218 Grm. H_2O = 7,26 % (berechnet: 7,39 %); der Rückstand, 0,2792 Grm., gab 0,0861 Grm. $CaSO_4$ = 9,06 % Ca (berechnet: 8,87 %).

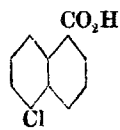
2. 26,9103 Grm. der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,2558 Grm. bei 60° getrockneten Rückstand.

Der Aethyläther wurde aus dem Silbersalze durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirte aus Alkohol in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 42°.

0,2420 Grm. gaben 0,5885 Grm. CO_2 und 0,1060 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6Cl.CO_2C_2H_5$:
C	66,32	66,52 %
H	4,83	4,69 „

Die Constitution dieser Chlornaphtoësäure muss durch das Schema:



ausgedrückt werden, weil die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelz. 211°, der, wie weiter unten gezeigt werden soll, unzweifelhaft die entsprechende Constitution zukommt, bei der Behandlung mit salzsaurer Kupferchlorürlösung nach Sandmeyer's Methode[1]) die in Frage stehende Chlornaphtoësäure liefert.

Meine Versuche, die obige Säure höher zu chloriren, führten ebenso wenig wie bei dem Chlornitril zum gewünschten Resultate. Die gegenseitige (1,4') Stellung (nach

[1]) Ber. 17, 1633, 2650.

der Beilstein'schen Bezeichnungsweise) des Chloratomes und der Carboxylgruppe scheint also einer weiteren Chlorsubstitution energisch entgegenzutreten.

Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 167°.

Die Amido-α-naphtoësäure von der Constitution (1,1') die in letzter Zeit auch mit dem Namen Periamido-α-naphtoësäure belegt worden ist, und von deren Darstellung und Eigenschaften weiter unten die Rede sein wird, wurde in der berechneten Menge Soda gelöst, und zur Lösung 1 Mol. Kaliumnitrit auf 1 Mol. Amidosäure gesetzt; diese Lösung wurde nun in schneegekühlte, überschüssige Chlorwasserstoffsäure eintröpfeln gelassen. Aus dem so erhaltenen Chlorid der Diazonaphtoësäure wurde die Chlornaphtoësäure nach Sandmeyer's Methode dargestellt, indem die Lösung durch einen Tropftrichter in eine siedend heisse chlorwasserstoffsaure Lösung von Kupferchlorür eingegossen wurde. Die Chlornaphtoësäure schied sich dabei in farblosen Krystallgruppen ab. Behufs Reinigung wurde die Verbindung von Sodalösung aufgenommen, und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag wurde sodann in schwachem Weingeist gelöst, woraus die Verbindung in Schuppen vom Schmelzp. 167° krystallisirte. Sie sublimirte auch in tafelförmigen Krystallen von demselben Schmelzpunkt.

0,213 Grm. gaben 0,5010 Grm. CO_2 und 0,0716 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6Cl.CO_2H$:
C	63,98	63,92 %
H	3,70	3,39 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, bildete lange, harte, tafelförmig vereinigte Nadeln, die in ca. 42 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich waren. Die Löslichkeit in warmem Wasser schien nicht viel grösser zu sein, als die in kaltem.

11,3604 Grm. einer bei 10° gesättigten Lösung gaben 0,2596 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

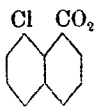
0,2402 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0174 Grm. H_2O = 7,24 %; berechnet: 7,39 % H_2O; der Rückstand 0,2228 Grm., gab 0,0660 Grm. $CaSO_4$ = 8,71 % Ca; ber. 8,87 %.

Der Aethyläther, durch Erhitzen des trocknen Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirte aus Alkohol in harten, langen Nadeln, die bei 50° schmolzen.

0,1976 Grm. gaben 0,1200 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6ClCO_2C_2H_5$:
Cl	15,03	15,13

Die Constitution dieser Chlornaphtoësäure muss wegen ihrer Bildung aus der Periamidonaphtoësäure die folgende sein:



Dieselbe Säure bildet sich auch, obwohl, wie es scheint, in untergeordneter Menge, neben der isomeren beim Einleiten von Chlorgas in eine Eisessiglösung der α-Naphtoësäure; es fällt aber schwer, die Säure auf diese Weise rein zu gewinnen, weil sie, wie gleich unten gezeigt wird, ziemlich leicht einer weiter gehenden Chlorirung unterliegt.

Dichlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 186°—187°.

Die Monochlor-α-naphtoësäure (1,1') wurde in Eisessig gelöst, und in die mit etwas Jod versetzte Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem durch Erhitzen der Geruch nach Chlor verschwunden, wurde die Lösung eine Zeit lang stehen gelassen, und es schieden sich dann Krystallschuppen aus, die in Alkohol sehr leicht löslich waren und nach Umkrystallisiren bei 186°—187° schmolzen.

0,2209 Grm. gaben 0,4429 Grm. CO_2 und 0,0602 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2H$:
C	54,67	54,77 %
H	3,03	2,49 „

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat

erhalten und bildete lange, farblose Nadeln, die in kaltem wie in warmem Wasser ziemlich leicht löslich waren.

0,1865 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° —170° 0,0126 Grm. H_2O = 6,75 %; ber.: 6,47 % H_2O; der Rückstand, 0,1739 Grm., gab 0,0449 Grm. $CaSO_4$ = 7,59 % Ca; ber.: 7,69 % Ca.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl bereitet, krystallisirte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 61°.

0,1750 Grm. gaben 0,3724 Grm. CO_2 und 0,0676 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	58,05	57,99 %
H	4,28	3,72 „

Um die Constitution dieser Dichlornaphtoësäure zu erforschen, bin ich auch von der Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') ausgegangen, und, weil es mit gewöhnlichen Mitteln nicht gelingt, diese Säure direct höher zu chloriren, habe ich sie zuerst in eine Chlornitro-α-naphtoësäure übergeführt. Wie weiter unten gezeigt werden soll, erhält man beim Nitriren der Chlornaphtoësäure (1,4') ein Nitroderivat von der Zusammensetzung:

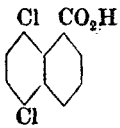


Aus der entsprechenden, durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhaltenen Chloramidosäure wurde vermittelst der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, und so eine Dichlornaphtoësäure erhalten, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 180° schmolz. Schon dadurch war es wahrscheinlich gemacht, dass die so erhaltene Säure mit der obigen identisch war. Um einen noch schärferen Beweis beizubringen, habe ich auch den Aethyläther der letzten Säure dargestellt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 61° schmolz.

0,2212 Grm. des Aethyläthers gaben 0,4698 Grm. CO_2 und 0,0796 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	57,91	57,99 %
H	3,97	3,72 „

Hiermit ist also ausgemacht, dass die beiden Chloratome der einzig bisher bekannten Dichlor-α-naphtoësäure folgende Stellungen einnehmen:



Dieselbe Säure entsteht auch durch directes Chloriren der α-Naphtoësäure in mit etwas Jod versetzter Eisessiglösung; um sie zu isoliren, verfuhr ich folgendermassen. Die Mutterlauge von der zuerst abgeschiedenen Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') gab auf Zusatz von Wasser einen klebrigen Niederschlag, der mit Kalkwasser gekocht wurde; weil das Dichlornaphtoat des Calciums ziemlich leicht löslich ist, blieb die Lösung einige Zeit stehen, ehe zum Filtriren und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure geschritten wurde. Der jetzt erhaltene Niederschlag war jedoch nach einer Analyse ein Gemisch von Mono- und Dichlornaphtoësäure und wurde daher von neuem in warmem, jodhaltigem Eisessig gelöst, und Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem die Lösung einen Tag ruhig gestanden, hatten sich harte, wohl ausgebildete Blätter vom Schmelzp. 187° abgesetzt, und aus der Mutterlauge wurde nach Eindampfen noch eine Quantität erhalten.

Wie oben erwähnt, scheint aus der Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') durch directes Chloriren kein höheres Chlorderivat zu entstehen, und man muss daher annehmen, dass beim Chloriren der α-Naphtoësäure die beiden bisher bekannten Monoderivate gebildet werden, von welchen das eine, die Perichlornaphtoësäure, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in die Dichlornaphtoësäure übergeht.

Trichlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 164°.

Die beim Chloriren der α-Naphtoësäure erhaltene essigsaure Mutterlauge vom Chlorderivat (1,4') wurde bei Siedehitze anhaltend mit Chlorgas behandelt, und die Lösung nachher auf dem Wasserbade zur Entfernung des über-

schüssigen Chlors erwärmt. Der auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene klebrige Niederschlag wurde mit Wasser und Calciumcarbonat gekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und mit Säure gefällt, wobei ein flockiger Niederschlag entstand, der auch in schwachem Weingeist sehr leicht löslich war und daher durch Lösen in kochendem Wasser gereinigt wurde. Aus der Wasserlösung krystallisirten beim Erkalten kleine, farblose Nadeln, die bei 163°—164° schmolzen, aber schon früher zu erweichen anfingen.

0,1679 Grm. gaben 0,2946 Grm. CO_2 und 0,0374 Grm. H_2O.

	Gefunden.	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3CO_2H$:
C	47,85	47,91 %
H	2,44	1,81 „

Die Verbindung sublimirte in feinen Nadeln, die gleichfalls bei 163°—164° schmolzen, obwohl nicht ganz scharf. Die Ausbeute an dieser Säure war sehr unbedeutend.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass bei einem anderen Versuche, höhere Chlorderivate zu bekommen, wenn ganz wie oben verfahren, und der aus der Eisessiglösung mit Wasser ausgefällte, theilweise klebrige Niederschlag mit etwas Alkohol erwärmt wurde, ein Theil des Produktes darin sehr schwer löslich war und beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln krystallisirte, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 282° schmolzen. Es ging aus einer Analyse hervor, dass die Verbindung zwar nicht rein war, aber doch hauptsächlich aus einer Trichlornaphtoësäure bestand, die aus Mangel an Material nicht gereinigt werden konnte. Gemäss den eben angeführten Versuchen, scheint man beim erschöpfenden Chloriren einer heissen Eisessiglösung der α-Naphtoësäure je nach den Umständen zwei Trichlornaphtoësäuren erhalten zu können, die in ihren Eigenschaften, resp. Schmelzpunkt und Löslichkeit, ganz verschieden sind. Beide entstehen nur in sehr geringer Menge. Die Hauptmasse des bei diesen Versuchen gewonnenen Produktes war harzähnlich und konnte nicht in eine für die Untersuchung geeignete Form gebracht werden.

Monobrom-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 246°.

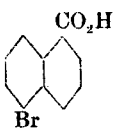
Die α-Naphtoësäure wurde in Eisessig gelöst, und zur warmen Lösung Brom im Ueberschuss gesetzt, wonach man das Erhitzen einige Zeit fortsetzte. Beim Erkalten erstarrte die Lösung krystallinisch, und der Krystallbrei gab nach Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weisse Nadeln von Monobromnaphtoësäure, die bei 246° schmolzen. Von Hausamann[1]), der diese Säure und viele ihrer Derivate und Salze dargestellt, wird der Schmelzp. 242° angeben. Die Säure habe ich auch früher und zwar vor dem Erscheinen von Hausamann's Arbeit in der Weise erhalten, dass ich α-Naphtoësäure mit Wasser und Brom auf dem Wasserbade eine Zeit lang erhitzte. Doch giebt das obige, von Hausamann zuerst benutzte Verfahren ein reineres Produkt.

Der Aethyläther, erhalten wie die entsprechende Chlorverbindung, krystallisirte in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 48°—49°.

0,2616 Grm. gaben 0,5396 Grm. CO_2 und 0,1092 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6BrCO_2C_2H_5$:
C	56,23	55,91 %
H	4,62	3,94 „

Die Bildungsweise dieser Monobromnaphtoësäure ist ganz dieselbe wie die der eben beschriebenen Monochlor-α-naphtoësäure, und es kommt ihr deshalb mit grösster Wahrscheinlichkeit dieselbe Constitution:



zu.

Um in die α-Naphtoësäure eine Nitrogruppe einzuführen, habe ich zwei Methoden angewandt: Theils ist nämlich zu einer heissen concentrirten Eisessiglösung der Naphtoësäure rothe rauchende Salpetersäure im Ueberschuss gesetzt, und

[1]) Ber. 9, 1516.

die Lösung einige Zeit mässig erwärmt worden; beim Erkalten erstarrte dann das Ganze und wurde auf dem Saugfilter von der Mutterlauge befreit. Theils habe ich die trockne Naphtoësäure mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. durchfeuchtet und nachher gelinde erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe nachgelassen. Von diesen Methoden führt die letztere schneller zum Ziele und scheint dabei ein reineres Produkt zu geben. In beiden Fällen sind indessen mehrere Nitroderivate gebildet worden; die Trennung derselben habe ich in folgender Weise bewerkstelligt. Die durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure befreite Masse wurde mit Sodalösung digerirt, wobei ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb; dieser indifferente Körper war etwas schmierig und konnte mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. So gereinigt, wurde er aus Alkohol umkrystallisirt und trat dann in weichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 60° auf; es war also das α-Mononitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Aguiar[1]) bei 61° liegen soll, und dessen Bildung in diesem Falle so aufzufassen ist, dass die Carboxylgruppe der α-Naphtoësäure durch eine Nitrogruppe verdrängt worden ist. Die Menge des gebildeten Mononitronaphtalins schien grösser zu sein, wenn zur Nitrirung rauchende Salpetersäure und Eisessig benutzt worden waren.

Die von der Sodalösung aufgenommenen Säuren wurden mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der entstandene Niederschlag von Nitrosäuren in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich zuerst in feinen, weichen Nadeln eine Verbindung aus, deren Schmelzp. bei 239° lag; die eingedampfte Lösung setzte nach kurzem Stehenlassen ganz andere Krystalle, nämlich harte Prismen vom Schmelzp. 215° ab. Bei der Trennung der Säuren und dem darauf folgenden Umkrystallisiren war es vortheilhaft, sehr starken Alkohol anzuwenden, weil die Säuren sich dann langsam in reinen und wohl ausgebildeten Krystallen abscheiden. Nachdem man so zuerst eine Krystallisation der schwerlöslichen und

[1]) Ber. 5, 370.

dann eine der leichtlöslichen Säure erhalten hat, bleiben in der Mutterlauge immer noch nennenswerthe Mengen der beiden Säuren zurück, die sich durch weiteres Eindampfen nur schwierig trennen lassen, obwohl dieselben sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen, wie unten gezeigt werden soll; man kann sich daher besser zu diesem Zwecke einer besonderen Eigenschaft der leichtlöslichen Säure bedienen, die darin besteht, dass ihre alkoholische Lösung beim Sättigen mit trocknem Chlorwasserstoffgas nicht wie die der anderen Säure einen Aethyläther giebt. Um die Trennung auf diese Weise herbeizuführen, braucht man daher nur die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Mutterlauge einzudampfen und den Rückstand mit Sodalösung zu digeriren, wobei nur die unveränderte Säure aufgenommen wird. Aus dem Aethyläther der anderen Säure lässt sich die Säure selbst durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wieder gewinnen.

Bei der von mir befolgten Methode habe ich nur zwei Mononitro-α-naphtoësäuren bekommen, und zwar lieferten 100 Grm. α-Naphtoësäure bei sorgfältiger Arbeit gegen 30 Grm. von jeder Nitrosäure.

Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, ziemlich grossen, gelblich weissen Prismen, die unter dem Mikroskope federartig gestreift erscheinen; sie löst sich leicht in warmem Eisessig, schwer dagegen in Aether und Benzol; wird auch von kochendem Wasser aufgenommen, krystallisirt aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus und dann in feinen Nadeln. Die Säure erforderte zur Lösung 21,5 Thle. käuflichen Alkohol und 2590 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Sie scheint nicht sublimirbar zu sein, indem sie auch nach längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt kein deutliches Sublimat gab.

1. 25,9616 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Alkohollösung gaben 1,2030 Grm. Rückstand.

2. 35,0039 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Wasserlösung gaben 0,0135 Grm. Rückstand.

3. 0,2524 Grm. gaben bei 13° und 745,3 Mm. 14,8 Ccm. = 0,01715 Grm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2 . CO_2H$:
N	6,79	6,45 %.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt, krystallisirte aus Alkohol in oktaëdrischen, harten, gelben Krystallen vom Schmelzp. 68° – 69°. Wie schon oben bemerkt, lässt sich dieser Aether nicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholische Lösung der Säure darstellen.

0,2413 Grm. gaben 0,5617 Grm. CO_2 und 0,1113 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2 . CO_2C_2H_5$:
C	63,49	63,67 %
H	5,09	4,49 „

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Tafeln.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)Ca + 3H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in gelben langgestreckten Tafeln, ist löslich in 159 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 29,3737 Grm. der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung gaben 0,1831 Grm. Rückstand.

2. 0,3650 Grm. des zwischen Löschpapier gepressten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0380 Grm. $H_2O = 10,41$ %; ber. 10,26 %; der Rückstand, 0,3270 Grm., gab 0,0912 Grm. $CaSO_4 = 8,19$ % Ca; ber. 8,47 %.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 6H_2O$, erhalten wie das vorige, bildete gelbe, feine Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich waren.

0,4485 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0714 Grm. $H_2O = 15,92$ %; ber. 15,95 %; der Rückstand, 0,3771 Grm., gab 0,1544 Grm. $BaSO_4 = 24,07$ % Ba; ber. 24,07 %.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)Pb + H_2O$, bereitet wie das Calciumsalz, bildete gelbe, prismatische Krystalle, löslich in 248 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

1. 34,2315 Grm. der gesättigten Lösung gaben 0,1372 Grm. Rückstand.

2. 0,2171 Grm., getrocknet an der Luft, verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0074 Grm. $H_2O = 3{,}40\,\%$; ber. 2,74 %; der Rückstand, 0,2097 Grm., gab 0,0973 Grm. $PbSO_4 = 31{,}71\,\%$ Pb; ber. 32,39 %.

Amido-α-naphtoësäure.

Die obige Mononitro-α-naphtoësäure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, und die nicht zu concentrirte Lösung mit Ferrosulfatlösung nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2NH_4 + 6FeSO_4 + 4H_2O + 12NH_4OH = C_{10}H_6NH_2CO_2NH_4 + 3Fe_2O_6H_6 + 6(NH_4)_2SO_4,$$

versetzt. Bei der Ausführung des Versuches wurde so verfahren, dass das Ferrosalz in kleinen Portionen so lange hinzugefügt wurde, bis der anfangs rostbraune Niederschlag bleibend eine schwach blauschwarze Farbe angenommen, wobei man sicher sein konnte, dass die Nitrogruppe vollständig in die Amidogruppe übergegangen war. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht und eine Weile stehen gelassen; die Lösung nahm bald eine dunklere Farbe an und wurde allmählich von einer aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse erfüllt, welche Amidonaphtoësäure war.

0,2146 Grm., getrocknet im Exsiccator, gaben bei 14,7° und 746 Mm. 13,7 Ccm. = 0,01602 Grm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NH_2CO_2H$:
N	7,46	7,48 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 9\,1/2\,H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Entfernung des Kalküberschusses mit Kohlendioxyd, bildete kleine, undeutlich krystallinische Aggregate von feinen Nadeln und war sehr leicht löslich in Wasser.

0,5260 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 145° 0,1538 Grm. $H_2O = 29{,}23\,\%$; ber.: 29,33 % H_2O; der Rückstand, 0,3722 Grm., gab 0,1186 Grm. $CaSO_4 = 9{,}38\,\%$ Ca; ber. 9,70 % Ca.

Das Chlorhydrat fiel bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung des Natriumsalzes der Amidosäure als ein aus feinen, farblosen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Bei längerer Berührung mit der Mutterlauge ging das

Chlorhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gleich zu besprechende Anhydrid über, indem allmählich grosse, gelbe Nadeln im Krystallbrei auftraten; diese Zersetzung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,2507 Grm. des abgepressten und im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1330 Grm. AgCl = 13,13 % Cl; ber. für $CO_2H \cdot C_{10}H_6NH_2HCl$: 15,88 % Cl.

Im Filtrate vom ausgeschiedenen Chlorhydrate setzte sich bald eine Masse hellgelber Nadeln an, die bei 180° schmolzen und also das Anhydrid (s. unten) waren. In Wasserlösung, sogar von gewöhnlicher Temperatur, ist das Chlorhydrat der Periamido-α-naphtoësäure daher sehr unbeständig und zerfällt allmählich in Chlorwasserstoff, Wasser und Anhydrid.

In Anbetracht des Umstandes, dass das innere Anhydrid der Amidosäure sehr leicht gebildet wird, habe ich ihm den mehr geläufigen Namen Naphtostyril beigelegt, um dabei an die Aehnlichkeit mit der Bildung des Carbostyrils aus o-Amidozimmtsäure zu erinnern.

Naphtostyril.

Wenn die soeben erwähnte Amidonaphtoësäure in Alkohol gelöst wurde, krystallisirte eine Verbindung aus, die gegen Alkalien und Alkalicarbonate bei gewöhnlicher Temperatur indifferent war, aber beim Erwärmen mit Alkalien sich ziemlich leicht löste. Auch beim Erhitzen der Amidosäure mit Wasser wurde der nämliche Körper gebildet. Er krystallisirt, am besten aus nicht zu starkem Weingeist, in feinen, grünlichen Nadeln vom Schmelzp. 180°—181°. In Aether ist er schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt ihn ebenfalls auf. Er sublimirt in gelben Nädelchen von demselben Schmelzpunkt. In Schwefel- und in Chlorwasserstoffsäure löste er sich besonders beim Erwärmen, ging aber keine Verbindungen mit den Säuren ein, sondern krystallisirte aus den erkalteten Lösungen unverändert aus.

1. 0,1910 Grm. gaben 0,5438 Grm. CO_2 und 0,0780 Grm. H_2O.
2. 0,1326 Grm. gaben nach Kjeldahl's Methode 0,01131 Grm. N.
3. 0,1843 Grm. gaben 0,5255 Grm. CO_2 und 0,0739 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{11}H_7NO$
C	77,64	—	77,76	78,10 %
H	4,50	—	4,45	4,14 „
N	—	8,53	—	8,28 „ .

Das Analysenergebniss kann natürlich entweder dem doppelten Molekulargewichte $C_{22}H_{14}N_2O_2$ oder auch ganz einfach dem inneren Anhydrid $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\CO\end{cases}$ entsprechen. Im ersten Falle wäre die Verbindung nach der von Piutti[1]) für das aus der Metaamidobenzoësäure erhaltene sogenannte Amidobenzoïd angenommenen Formel zusammengesetzt, also $C_{10}H_6\begin{cases}CO—NH\\NH—CO\end{cases}C_{10}H_6$; zwar hat Rakowsky[2]) durch Reduction einer bei 228° schmelzenden Mononitro-β-naphtoësäure einen indifferenten, bei 174° schmelzenden Körper erhalten, der mit dem Naphtostyril isomer zu sein scheint, dem er aber die Zusammensetzung $C_{10}H_6NH_2CO—CONH_2C_{10}H_6$ zuschreibt. Wäre die Wahl zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, so scheint mir die von Piutti angegebene weit vorzuziehen, zumal die Formel von Rakowsky eine Abspaltung von Hydroxyl, HO, nicht aber von Wasser voraussetzt, was mindestens höchst unwahrscheinlich ist. Ausserdem räumt die von Piutti angenommene Zusammensetzungsart auch der Amidogruppe eine Rolle bei der Anhydridbildung ein, was insofern berechtigt ist, als die Neigung für derartige Wasserabspaltungen von der gegenseitigen Stellung der Amido- und Carboxylgruppe abhängen muss. So giebt z. B. die isomere Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 239° eine sehr beständige Amidosäure, die ein ähnliches Anhydrid nicht oder wenigstens nicht unter denselben Umständen liefert. Aber auch die Formel von Piutti erregt etwas Bedenken, unter anderem, weil die Anhydridbildung im gegenwärtigen Falle so leicht erfolgt, dass man unwillkürlich an eine Orthostellung der beiden Sub-

[1]) Ber. **16**, 1321.

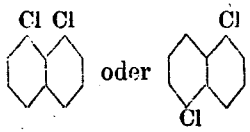
[2]) Das. **5**, 1020.

stituenten als den Verhältnissen am meisten entsprechend denken muss. Der Vorzug wäre also der einfachen Formel $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$ zu geben, obwohl dieselbe gerade unter Zulassung der Orthostellung eine Zweideutigkeit in sich birgt. In den Naphtalinderivaten kann man nämlich mehrere Orthostellungen unterscheiden, je nachdem die Substituenten beide α-, oder beide β-, oder endlich der eine die α- und der andere die β-Stelle einnimmt. Hier, wo man von der α-Naphtoësäure ausgegangen ist, kann es sich nur um ein (1,1') oder ein (1,2) Derivat handeln, d. h. es müssen entweder die beiden Substituenten in verschiedenen Benzolkernen und dann in benachbarten α-Stellungen stehen, oder sie stehen beide in demselben Benzolkern und nehmen die α- und β-Stellung ein. Die nächste Frage ist also die, ob in der Nitro-α-naphtoësäure die Nitro- und Carboxylgruppe im selben Benzolkern stehen oder nicht. Wenn ich die Nitronaphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 längere Zeit erhitzte, schieden sich nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle ab, die gegen Sodalösung indifferent waren und aus Alkohol, worin sie ziemlich schwerlöslich waren, in Blättern vom Schmelzp. 168°—170° krystallisirten. Nach Umkrystallisiren aus Benzol wurden sie in harten Täfelchen vom Schmelzp. 169° erhalten. Es war also das sogenannte β-Dinitronaphtalin, das nach Aguiar[1]) bei 170° schmilzt, gebildet worden. Gerade wie oben (S. 156) für die Bildung des α-Mononitronaphtalins aus der α-Naphtoësäure muss auch hier angenommen werden, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe getreten ist. Für die beiden Substituenten der Mononitro-α-naphtoësäure ist demgemäss dieselbe Stellung angezeigt, wie in dem β-Dinitronaphtalin.

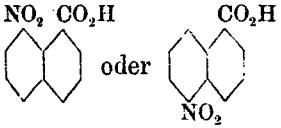
Ueber die gegenseitige Stellung der Nitrogruppen dieser Verbindung gehen die Meinungen verschiedener Forscher sehr auseinander. Beilstein und Kurbatow[2]) haben das β-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure oxydirt

[1]) Ber. 5, 372.
[2]) Ann. Chem. 202, 224.

und dabei ein Gemisch aus Dinitrophtalsäure, Mononitrophtalsäure, Dinitrobenzoësäure (1, 3, 5) und Pikrinsäure erhalten, von denen die Dinitrophtalsäure das Hauptprodukt war, und aus diesem Versuche haben sie den Schluss gezogen, dass die beiden Nitrogruppen in demselben Benzolring stehen. Aber es scheint mir, als ob der Versuch keinen stichhaltigen Schluss zuliess, weil die gleichzeitige Bildung der Mono- und Dinitrophtalsäure und der Pikrinsäure deutlich genug auf eine directe Nitrirung durch die Salpetersäure hinweist. Atterberg[1]) hat das β-Dinitronaphtalin mit Phosphorpentachlorid behandelt und dabei theils δ-Trichlornaphtalin, theils γ-Dichlornaphtalin erhalten, welche beide, wie Atterberg gezeigt, alle ihre Chloratome in α-Stellungen, und das γ-Dichlornaphtalin dabei eines in jedem Benzolring haben. Für das γ-Dichlornaphtalin bleibt daher nur eine der beiden Formeln:



und für das β-Dinitronaphtalin die entsprechenden. In Folge des angedeuteten Zusammenhanges zwischen dem β-Dinitronaphtalin und der Nitro-α-naphtoësäure muss nun, die Richtigkeit der Atterberg'schen Schlussfolgerung vorausgesetzt, die Nitrosäure entweder

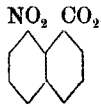


sein, in beiden Fällen also *heteronuclear*. Nach dem, was oben gesagt wurde, kommt für diesen Fall mit aller Wahrscheinlichkeit dem Naphtostyril die Zusammensetzung:



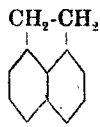
[1]) Ber. 9, 1734.

und in Folge dessen der Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° die Formel:



zu. In dem Verhalten dieser Nitrosäure, besonders der leichten Anhydridbildung bei ihrer Reduction liegt somit eine kräftige Stütze für die Atterberg'sche Ansicht von der Constitution des β-Dinitronaphtalins und des γ-Dichlornaphtalins.

Im Obigen habe ich zwar vorausgesetzt, dass zwei benachbarte α-Stellungen im Naphtalinmolekül betreffs der Möglichkeit gegenseitiger Wechselwirkung zweier Substituenten einer gewöhnlichen Orthostellung gleichkommen; diese Annahme, die eigentlich nichts gegen sich hat, wird durch mehrere Umstände bestätigt. So hat Bamberger neulich[1]) gerade unter Zuhülfenahme der jetzt angegebenen Zusammensetzung der obigen Nitro-α-naphtoësäure für das Acenaphten die ebenso einfache wie elegante Formel:



beweisen können.

Ausserdem hat v. Baeyer[2]) die interessante Thatsache hervorgehoben, dass fünfgliedrige Ringe sehr beständig sind, und daher auch wahrscheinlich leicht gebildet werden. Solche Ringe entstehen nun im Falle des Zusammenschliessens zweier in benachbarten α-Stellungen des gewöhnlich angenommenen Naphtalinmoleküles befindlichen Gruppen.

Ein anderer Versuch, die Constitution der Nitro-α-naphtoësäure zu erforschen, bestand darin, dass sie in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade bis zur bleibenden Rothfärbung erhitzt wurde. Die

[1]) Ber. **20**, 237.
[2]) Das. **18**, 2278.

Lösung wurde dann mit ein wenig Ferrosulfat entfärbt, und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. In der sauren Flüssigkeit setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten fast vollständig in hübschen, röthlich-weissen Schuppen auskrystallisirte. Es zeigte sich bald, dass diese Krystalle das saure Natriumsalz einer organischen Säure waren; weil ausserdem die Asche des Salzes Manganreaktion gab, ist zu vermuthen, dass die Farbe durch einen geringen Mangangehalt bedingt war. Die Homogeneität und die Grösse der Krystalle sprechen für die chemische Reinheit der Verbindung. Sie war stickstofffrei.

1. 0,3173 Grm., bei 130° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,0740 Grm. Na_2CO_3.

2. 0,2380 Grm., bei 130° getrocknet, gaben beim Verbrennen mit Sauerstoff, im Platinschiffchen 0,3865 Grm. CO_2 und 0,0509 Grm. H_2O und im Schiffchen einen Rückstand von Na_2CO_3, entsprechend einem Gehalte von 0,0230 Grm. CO_2, womit also die gefundene Kohlensäuremenge zu vermehren ist.

3. 0,0635 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,0202 Grm. Na_2SO_4.

4. 0,1136 Grm., bei 110° getrocknet, gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und Kaliumbichromat 0,1953 Grm. CO_2 und 0,0284 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$C_8H_5NaO_5$
C	—	46,93	—	46,88	47,06 %
H	—	2,38	—	2,77	2,45 „
Na	10,11	—	10,30	—	11,27 „.

Obwohl nun der Werth für Natrium zu gering ausgefallen ist, scheint doch der analytische Befund annähernd für das saure Natriumsalz einer Oxyphtalsäure zu passen. Leider reichte das Material nicht hin, um auch die Säure selbst näher zu studiren; zwar wurde die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Mutterlauge des genannten oxyphtalsauren Natriums mit Aether extrahirt, dabei resultirte aber kein krystallinischer Rückstand, sondern ein braunes Oel von saurer Reaktion, und wenn dieses Oel mit etwas Sodalösung versetzt wurde, entstand ein Niederschlag glänzender Krystallschuppen, offenbar dasselbe oxyphtalsaure Natrium wie vorher.

Was die aus diesem Versuche betreffs der Constitution zu ziehenden Schlüsse anbelangt, so muss bemerkt werden, dass der Verlauf hier nicht der bei Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Naphtalinderivate gewöhnliche gewesen ist, indem dabei der eine Benzolring so zu sagen wegoxydirt und nur durch zwei Carboxylgruppen ersetzt wird, während der andere Benzolring im Allgemeinen intact bleibt. Um unter derselben Voraussetzung die Gegenwart der Hydroxylgruppe zu erklären, liegt wohl der Gedanke am nächsten, dass die Nitrogruppe unter Einwirkung des überschüssigen Alkalis und Oxydationsmittels eliminirt und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden ist. Wenn dem so ist, würde die Bildung der Oxyphtalsäure noch einen weiteren Beweis für die heteronucleare Constitution der Nitronaphtoësäure abgeben. Wenigstens ist dieser Schluss ebenso wahrscheinlich, wie der directe Ersatz eines Wasserstoffatomes im Naphtalin durch Hydroxyl vermittelst des Kaliumpermanganates. Hierbei kommt noch in Betracht, dass Ladenburg[1]) bei der Einwirkung des Benzaldehydes auf das aus dem β-Dinitronaphtalin erhaltene Diaminchlorhydrat Chlorwasserstoffentwicklung wahrgenommen hat, ein Verhalten, das den Orthodiaminen eigen ist, weshalb auch Ladenburg sich der Meinung, das betreffende Diamin sei ein $\alpha\beta$-Derivat, hinneigt. Weil aber durch Atterberg's Versuche (a. a. O.) entschieden ist, dass im β-Dinitronaphtalin die Nitrogruppen α-Stellungen einnehmen, so bleibt für das β-Naphtylendiamin nur die (1,1′) Stellung möglich, und Ladenburgs Versuch ist unter diesem Vorbehalt ein directer Beweis für die Aequivalenz der (1,1′) Stellung im Naphtalin mit einer gewöhnlichen Orthostellung (1,2).

In anderen Fällen nahm die mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation der Nitro-α-naphtoësäure einen anderen Verlauf; so erhielt ich beim Extrahiren der angesäuerten Lösung mit Aether einen Extractionsrückstand von gelblich-weissen Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich waren. Weil sie aber nicht ein-

[1]) Ber. 11, 1650.

heitlich aussahen, und dabei klebrig waren, wurden sie mit Aether gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Die daraus erhaltenen Krystalle waren noch ein Gemenge, aber einzelne wohl ausgebildete Nadeln schmolzen bei 190° —192°. Die Ausbeute an dieser Verbindung war jedoch zu gering, um eine Bestimmung ihrer Zusammensetzung und Natur zu erlauben. Ein weiterer Oxydationsversuch gab kein besseres Resultat, es scheint vielmehr aus dem Angeführten hervorzugehen, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat je nach den Versuchsbedingungen verschieden verläuft, und dass gleichzeitig mehrere Produkte gebildet werden.

Das Naphtostyril enthält nach der ihm (S. 163) gegebenen Formel drei geschlossene Ringe, von denen der eine aus nur fünf Gliedern besteht. Manche Derivate dieses Körpers können natürlich, wie wir auch später sehen werden, aus den entsprechenden Derivaten der Nitro-α-naphtoësäure erhalten werden; aber das Naphtostyril ist an und für sich sehr reaktionsfähig und giebt viel leichter als die Nitrosäure Substitutionsderivate verschiedener Art.

Acetonaphtostyril.

Die dem Naphtostyril entsprechende Amidosäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der gebildeten Lösung krystallisirten feine, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die in warmem Alkohol sehr leicht löslich waren, sich daraus in langen, weissen, haarfeinen Nadeln absetzten und nach dem Umkrystallisiren bei 125° schmolzen.

1. 0,1606 Grm. gaben bei 15° und 745,6 Mm. 10 Ccm. = 0,01168 Grm. N.

2. 0,1031 Grm. gaben 0,2814 Grm. CO_2 und 0,0479 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_6N \cdot C_2H_3O \cdot CO$
C	—	74,39	73,93 %
H	—	5,14	4,26 „
N	7,27	—	6,66 „.

Benzoylnaphtostyril.

Das Naphtostyril wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid gelinde über freiem Feuer erhitzt, so dass die Mischung zu sieden begann. Wenn alles gelöst war und das Sieden eine kurze Weile stattgefunden hatte, wurde der Kolben vom Feuer genommen, und der Inhalt erkalten gelassen, wobei alles zu einem Krystallkuchen erstarrte, der nach Auskochen mit etwas Alkohol in siedendem Eisessig gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten feine, farblose Nadeln, die nach dem Umkrystalliren aus Alkohol bei 170° schmolzen.

0,1955 Grm. gaben bei 15° u. 741,9 Mm. 9,4 Ccm. = 0,01093 Grm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CO.N.COC_6H_5$:
N	5,59	5,12 %.

Die Verbindung war ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig und Alkohol, schwer löslich aber bei gewöhnlicher Temperatur. Das Benzoylnaphtostyril löste sich beim Erhitzen mit schwacher Natronlauge, und ging dabei in die Benzoylamidonaphtoësäure über; durch Chlorwasserstoffsäure wurde aus der Lösung ein Niederschlag von feinen Nädelchen erhalten, das Chlorhydrat der Amidosäure. Bei 100° schien das Chlorhydrat etwas HCl zu verlieren.

0,1952 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nämlich 0,0672 Grm. AgCl = 8,50 %; ber. für $C_{10}H_6CO_2H.NH\ CO.C_6H_5.HCl$ 11,32 % Cl.

Das Chlorhydrat schmolz unter Aufblähen bei 178°. Wenn es in ganz wenig Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Essigsäure versetzt wurde, schied sich ein krystallinischer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, die freie Amidosäure.

α-Naphtoylnaphtostyril.

Wenn das Naphtostyril mit α-Naphtoylchlorid zuerst auf dem Wasserbade und nachher kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt wurde, resultirte ein grüngefärbtes Produkt, welches mit Alkohol und Thierkohle ausgekocht wurde. Aus der so erhaltenen, ziemlich farblosen Lösung, setzten sich theils

Körner, theils kurze Nadeln ab, die verschiedenen Schmelzpunkt hatten, indem die Körner bei 110°, die Nadeln bei 152° schmolzen; die Körner waren dabei schwerer löslich und schieden sich zuerst aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren theils aus Eisessig, theils aus Alkohol, war das Produkt noch eine Mischung aus Körnern und Nadeln vom gemeinsamen Schmelzp. 150°. Auf mechanischem Wege die beiden Arten zu trennen gelang nicht, indem eine von Körnern ziemlich freie Masse beim Umkrystallisiren wieder beiderlei absetzte. Worin dieses eigenthümliche Verhalten seinen Grund hat, ist schwer zu sagen; vielleicht war die Temperatur bei der Einwirkung des α-Naphtoylchlorids auf das Naphtostyril zu hoch, wodurch schwer zu entfernende Nebenprodukte entstanden. Wenigstens hielt ich bei der Darstellung der folgenden Verbindung absichtlich die Temperatur so niedrig wie möglich und bekam dabei keinerlei Nebenprodukte.

0,2356 Grm. von dem bei 150° schmelzenden Körper gaben bei 16° und 736,8 Mm. 9,2 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CON.COC_{10}H_7$:
N	4,49	4,34 %.

In warmem Alkohol war die Verbindung ziemlich löslich.

β-Naphtoylnaphtostyril.

Wurde wie die vorige Verbindung erhalten, obwohl die Temperatur bei der Reaktion niedriger gehalten wurde. Das erzielte Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand in siedendem Eisessig gelöst, aus welchem das β-Naphtoylnaphtostyril in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 197°—198° krystallisirte; es war bedeutend schwerer löslich in Alkohol, als die α-Verbindung.

0,2542 Grm. gaben bei 16,6° und 761,4 Mm. 9,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CON.CO.C_{10}H_7$:
N	4,47	4,34 %.

Die Verbindung war sehr beständig, auch gegen kochende Alkalilauge, und ging nur allmählich in Lösung; aus dieser fiel auf Zusatz von Essigsäure ein Niederschlag heraus, der

beim Umkrystallisiren aus Aether kleine Nadeln bildete, welche bei 172° vollständig geschmolzen waren, aber schon vorher etwas erweichten; diese Verbindung war nach ihrer Bildungsweise die β-Naphtoylamido-α-naphtoësäure.

Monochlor-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 224°—225°.

Die bei 245° schmelzende Monochlor-α-naphtoësäure wurde in rother rauchender Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung setzte sich allmählich eine in prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 224°—225° schmolz. Beim Schmelzen wurde sie unter Aufblähen zersetzt, und zwar fing die Zersetzung etwas unter 224° an. Die Säure war sehr leicht löslich in warmem Alkohol und bildete beim Erkalten der concentrirten Lösung warzenförmige Aggregate auf der Oberfläche, die nachher zum Boden sanken.

1. 0,2102 Grm. gaben 0,4036 Grm. CO_2 und 0,0535 Grm. H_2O.
2. 0,1593 Grm. gaben bei 20° und 774 Mm. 8,3 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5ClNO_2CO_2H$
C	52,36	—	52,48 %
H	2,80	—	2,38 „
N	—	6,05	5,56 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5ClNO_2CO_2)_2Ca+3H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, bildete feine, farblose Nadeln.

0,1774 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0150 Grm. H_2O = 8,46 %; ber. 9,07 % H_2O; der Rückstand, 0,1624 Grm., gab 0,0450 Grm. $CaSO_4$ = 8,12 % Ca; ber. 7,39 % Ca.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellt, schied sich aus Alkohol in harten tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 121° ab, die in Alkohol sehr leicht löslich waren.

0,1772 Grm. gaben 0,3602 Grm. CO_2 und 0,0619 Grm. H_2O.

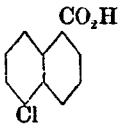
	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClNO_2CO_2C_2H_5$:
C	55,41	55,81 %
H	3,89	3,57 „ .

Wenn die Chlor-α-naphtoësäure mit rother rauchender Salpetersäure etwas stärker erhitzt wurde, so bildete sich noch ein anderer Körper, der beim Digeriren des Produktes mit Sodalösung zurückblieb und also indifferenter Natur war. Aus Alkohol krystallisirte diese Verbindung in goldglänzenden Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 175° schmolzen.

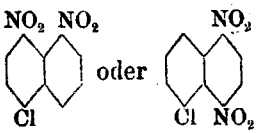
0,1992 Grm. gaben bei 16° und 747 Mm. 19,25 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$:
N	11,06	11,09 %.

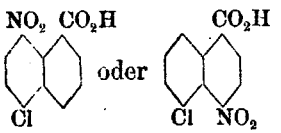
Es war also ein Dinitrochlornaphtalin. Nun schmilzt das sogenannte β-Dinitrochlornaphtalin nach Atterberg[1]) bei 180°, und trotz des etwas niedrigeren Schmelzpunktes scheint das meinige damit identisch zu sein. Aus diesem β-Dinitrochlornaphtalin hat Atterberg[2]) das δ-Trichlornaphtalin erhalten, dessen Chloratome sämmtlich α-Stellungen einnehmen. Erinnert man sich auch, dass die Verbindung durch Nitrirung der Chlor-α-naphtoësäure



entstanden ist, dass also die eine Nitrogruppe für das Carboxyl eingetreten ist, so muss das β-Dinitrochlornaphtalin entweder



sein. Die Monochlormononitro-α-naphtoësäure muss dem entsprechend nach einer der Formeln



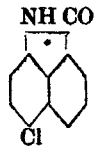
[1]) Ber. 9, 928.
[2]) Das. 9, 1733, 1735.

zusammengesetzt sein. Um zwischen diesen zu entscheiden, habe ich die Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung reducirt, wobei eine Amidosäure erhalten wurde, die schon beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in ein indifferentes Anhydrid überging. Diese Verbindung krystallisirte aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 270°.

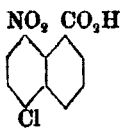
0,1807 Grm. gaben 0,1259 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl.NH.CO$:
Cl	17,28	17,44 %

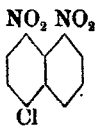
Die zuletzt erhaltene Verbindung war also ein Monochlornaphtostyril, dessen Constitution durch die Formel



auszudrücken ist. Demgemäss muss die in Frage stehende Chlornitro-α-naphtoësäure



und das β-Dinitrochlornaphtalin vom Schmelzp. 175° (180°)



sein. Es mag beiläufig bemerkt werden, dass die drei α-Stellungen der Chlornitro-α-naphtoësäure im Obigen nur aus der von Atterberg für das δ-Trichlornaphtalin nachgewiesenen Constitution hervorgehen, und dass in diesem Verhältniss somit eine Bestätigung der oben behaupteten Constitution der Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° und des Naphtostyrils sich ergiebt.

Monobrom-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 260°.

Die bei 246° schmelzende Monobrom-α-naphtoësäure wurde mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, wobei eine sehr heftige Einwirkung stattfand. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt und mit Ammoniak, worin es zum grössten Theil löslich war, erwärmt. Das Ammoniumsalz war ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirte in glänzenden Blättern. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der Niederschlag erst mit wenig warmem Alkohol gewaschen und nachher in mehr Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirten kleine gelbliche Prismen, die nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol bei 260° schmolzen.

0,2764 Grm. gaben 0,1759 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrNO_2CO_2H$:
Br	27,03	27,08 %.

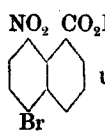
Monobromnaphtostyril.

Durch Reduktion der vorstehenden Bromnitrosäure mit Ferrosalz in ammoniakalischer Lösung und Ausfällung mit Essigsäure wurde eine Amidosäure erhalten, die durch Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid überging. Das so erhaltene Bromnaphtostyril krystallisirte aus Alkohol in braunen Nadeln vom Schmelzp. 257°.

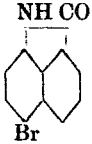
0,3385 Grm. gaben bei 16° und 775 Mm. 16,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrNH.CO$:
N	5,82	5,64 %.

Wie oben (S. 155) gezeigt worden, ist die Brom-α-naphtoësäure wahrscheinlich ein (1,4')-Derivat, und es muss daher die eben geschilderte Bromnitro-α-naphtoësäure



und das Bromnaphtostyril



sein.

Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° und rauchende Chlorwasserstoffsäure.

Zufälliger Weise fand ich, dass diese Säure durch rauchende Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre eigenthümlich verändert wurde, und ich wiederholte daher den Versuch, indem ich die Nitronaphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Chlorwasserstoffsäure gegen zwei Stunden auf 140°—150° erhitzte. Das Rohr war dann im oberen Theile mit langen, feinen Nadeln erfüllt, während die Chlorwasserstoffsäure eine braungelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen des Rohres war ein ziemlicher Druck bemerkbar; der Inhalt, der deutlich nach Naphtalin oder Chlornaphtalin roch, wurde mit viel Wasser versetzt, und der Niederschlag mit Ammoniak digerirt, worin er grösstentheils unlöslich war. Der Rückstand wurde zuerst mit Alkohol, worin er sehr schwer löslich war, ausgekocht und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Daraus wurde die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 264°—265° erhalten. Sie sublimirte auch leicht in kleinen, wolligen Nadeln.

1. 0.1162 Grm. gaben 0,1478 Grm. AgCl.
2. 0,1171 Grm. gaben bei 16° und 762,1 Mm. 6 Ccm. N.
3. 0,1865 Grm. gaben 0,3793 Grm. CO_2 und 0,0454 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_4Cl_2NH.CO$
C	—	—	55,46	55,46 %
H	—	—	2,63	2,10 „
Cl	31,41	—	—	29,83 „
N	—	6,09	—	5,88 „

Es war also ein Dichlornaphtostyril gebildet worden. Die Ausbeute war sehr gut, und es muss entschieden als das Hauptprodukt der Reaction angesehen werden. Es ist dies eine sehr eigenthümliche und bis jetzt wahrscheinlich selten beobachtete Wirkungsweise der Chlorwasserstoffsäure, die dem schon längst bekannten Verhalten des Chlor- und Bromwasserstoffs gegenüber dem Chinon an die Seite zu stellen ist. Chlor- und Bromwasserstoffsäure geben nämlich

mit dem Chinon chlor- und bromsubstituirtes Hydrochinon, wie nach einander Wöhler[1]), Wichelhaus[2]), Levy und Schultz[3]) und schliesslich Sarauw[4]) gezeigt haben. Dieser Vorgang kann aus mehreren Gründen nicht als eine einfache Addition von Chlor- und Bromwasserstoff aufgefasst werden, sondern muss vielmehr in zwei Phasen gedacht werden:

die erste reducirend:

$$C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2,$$

die zweite chlorirend:

$$C_6H_4(OH) + Cl_2 = C_6H_3Cl.(OH)_2 + HCl.$$

Dass Chlor- und Bromwasserstoff wirklich unter Umständen nur reducirend einwirken, geht daraus hervor, dass im ersten Stadium der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf das Chinon ein chlor- und bromfreies Reduktionsprodukt, das Chinhydron, gebildet wird; ausserdem haben Levy und Schultz, sowie Sarauw beim Einwirkenlassen von Chlor- und Bromwasserstoff auf Tetrachlorchinon nur Tetrachlorhydrochinon bekommen. Das Brom wurde dabei in Freiheit gesetzt, aber es muss dahingestellt bleiben, ob auch das Chlor frei wurde, wenigstens wurde es nicht bei dem Versuche deutlich constatirt.

In analoger Weise kann man sich auch vorstellen, dass bei der Nitro-α-naphtoësäure die Reaction in zwei Stufen verläuft:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H + 6HCl = C_{10}H_6NH.CO + 3H_2O + 3Cl_2$$
$$C_{10}H_6NH.CO + 3Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2NH.CO + Cl_2 + 2HCl.$$

Wenn nun das Dichlornaphtostyril das einzige Reactionsprodukt gewesen wäre, so hätte man natürlich beim Oeffnen des Rohres freies Chlor finden müssen; dem war aber nicht so, denn der Rohrinhalt zeigte weder durch seinen Geruch, noch durch seine Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier die Gegenwart von freiem Chlor an. Das bei der Reaction wahrscheinlich freigewordene Chlor muss daher in irgend

[1]) Ann. Chem. **51**, 155.
[2]) Ber. **12**, 1500.
[3]) Das. **13**, 1427.
[4]) Ann. Chem. **209**, 99.

einer Weise wieder gebunden worden sein; ich erwartete zunächst in dem ammoniakalischen Auszuge des Reactionsproduktes eine gechlorte Nitronaphtoësäure zu finden, gemäss der Gleichung:

$$2C_{10}H_6NO_2CO_2H+3HCl=C_{10}H_4Cl_2NH.CO+C_{10}H_5ClNO_2CO_2H+3H_2O.$$

Es zeigte sich aber bald, dass die Hauptmasse des durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Ammoniakextrakte erhaltenen Niederschlages aus unveränderter Nitro-α-naphtoësäure bestand, indem sie schon nach einmaligem Lösen in Alkohol in harten, braunroth gefärbten Prismen vom Schmelzp. 213°—214° krystallisirte. Die obige Gleichung war also bei der Reaction nicht in merkbarer Weise zur Geltung gekommen, und man muss daher wohl annehmen, dass neben der Hauptreaction in Folge des Ueberschusses an Chlor andere und tiefere Zersetzungen im Moleküle eingetreten sind, was auch den auffallenden Geruch nach Naphtalin oder Chlornaphtalin des Rohrinhaltes erklären kann.

Für das theoretische Verständniss des Vorganges wäre es allerdings am einfachsten, wenn ein Trichlornaphtostyril gebildet wäre:

$$C_{10}H_5NO_2CO_2H + 3HCl = C_{10}H_3Cl_3NH.CO + 3H_2O,$$

aber die Analysen haben bei allen Versuchen nur ein Dichlornaphtostyril ergeben.

Die Neigung des Chlorwasserstoffs, in Reaction mit der Nitro-α-naphtoësäure zu treten, ist sehr ausgeprägt und giebt sich auch kund bei den Versuchen, die Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zu reduciren; nachdem die Mischung erwärmt ist, tritt bald eine heftige Reaction ein, und das Produkt besteht aus einem oder mehreren gechlorten Naphtostyrilen. Schliesslich habe ich auch die Nitrosäure in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Zinn und rauchender Chlorwasserstoffsäure die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; schon während des Kochens und noch mehr nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die in Ammoniak unlöslich waren und nach dem Umkrystallisiren gegen 251° schmolzen.

0,1946 Grm. gaben 0,1435 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClNH.CO$:
Cl	18,24	17,44 %.

Dieses Produkt war jedoch nicht rein; denn der Schmelzpunkt fiel nach erneutem Umkrystallisiren nicht hinreichend scharf aus (255°—264°). Vielleicht lag ein Gemisch mehrerer Monochlorverbindungen vor; die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten Mono- und Dichlor- und -bromderivate des Naphtostyrils sind nämlich einander ziemlich gleich.

Dass Chlorwasserstoff allein in alkoholischer Lösung auf die Nitro-α-naphtoësäure zur Bildung eines Chlornaphtostyrils einzuwirken vermag, ist unwahrscheinlich, wenigstens muss die Reaction dann sehr langsam vor sich gehen. Die Gegenwart eines Reductionsmittels erleichtert dagegen, wie es scheint, die Wirkung des Chlorwasserstoffs; die Reaction kann daher in folgender Weise versinnlicht werden:

$$C_{10}H_5NO_2CO_2H + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNH.CO + 3H_2O.$$

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass die Chlorwasserstoffsäure nicht nur bei hoher Temperatur und starkem Druck, sondern sogar auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung gleichzeitig reducirend und chlorirend auf die Perinitro-α-naphtoësäure einwirkt.

Bromwasserstoffsäure zeigte ein ähnliches Verhalten. Wenn die Nitrosäure mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 160°—170° erhitzt worden war, so bildete sich ein Produkt, welches dem mit rauchender Chlorwasserstoffsäure unter denselben Umständen erhaltenen ganz ähnlich war. Nach dem Waschen mit Ammoniak wurde es in Eisessig gelöst und krystallisirte daraus in goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 265°.

0,1535 Grm. gaben 0,1787 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4BrNH.CO$:
Br	49,25	48,92 %

Die Ausbeute an diesem Dibromnaphtostyril war sehr gross.

Mit Jodwasserstoffsäure habe ich aus der Nitrosäure nur Naphtostyril erhalten; der Jodwasserstoff wirkt also nur reducirend ein.

Uebrigens lassen sich chlor- und bromsubstituirte Naphtostyrile auch direct aus dem Naphtostyril erhalten und zwar besonders leicht die Diderivate.

Dichlornaphtostyril wurde in dieser Weise gebildet, wenn Wasser, worin das Naphtostyril aufgeschlämmt war, mit Chlorgas gesättigt wurde. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruches wurde das Produkt mit wenig Alkohol ausgekocht, und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus gelbe Nadeln vom Schmelzp. 262° krystallisirten.

0,1949 Grm. gaben 0,2280 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$:
Cl	28,73	29,83 %.

Die Verbindung war also nicht ganz rein, und man muss wiederholt und andauernd das Produkt mit Chlorgas behandeln, um das Naphtostyril vollständig in ein Dichlorderivat überzuführen, während die Nitrosäure durch Einwirkung rauchender Chlorwasserstoffsäure mit einem Schlage ein reines Dichlornaphtostyril giebt und zwar wahrscheinlich dasselbe wie oben.

Dibromnaphtostyril wurde auch leicht erhalten, dadurch dass ein grosser Ueberschuss an Brom auf in Wasser suspendirtes Naphtostyril lange und unter Erwärmen auf dem Wasserbade einwirkte; noch leichter und auch reiner erhält man den Körper, wenn Brom zu einer erwärmten, mit etwas Jod versetzten Eisessiglösung des Naphtostyrils gesetzt wird. Sogleich nach dem Zugeben des Broms scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Nachdem das freie Brom mit Schwefeldioxyd entfernt war, wurde das Produkt zum Reinigen mit kochendem Alkohol ausgewaschen, und der Rückstand entweder aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 268°—270° erhalten wurde.

0,1927 Grm. gaben 0,2273 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Br.NH.CO$:
Br	50,19	48,53 %.

Als Lösungsmittel für die Verbindung ist der Eisessig dem Alkohol vorzuziehen, weil sie im ersteren viel löslicher ist und daraus in grösseren Krystallen anschiesst. Sie lässt sich auch in feinen Nadeln sublimiren.

Acetodibromnaphtostyril.

Das vorstehend beschriebene Dibromnaphtostyril wurde mehr als 5 Stunden lang mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Das Dibromnaphtostyril ist schwer löslich in dem Säureanhydrid, wogegen die gebildete Acetylverbindung darin ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten kleine, gelbe Nadeln aus, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 185°.

0,2530 Grm. gaben bei 18,2° und 765 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Br_2N.C_2H_3O.CO$:
N	4,02	3,79 %.

Das Dibromnaphtostyril ist sehr schwer löslich in verdünnter Alkalilauge und verhält sich also verschieden von dem Naphtostyril selbst. Die Darstellung verschiedener Salze bietet daher grosse Schwierigkeiten.

Das Dibromnaphtostyril wurde mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dabei allmählich vollständig gelöst. Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung wohl ausgebildete gelbe Prismen abgesetzt, die bei über 290° schmolzen. Die Verbindung war bromfrei, und die Bromatome waren durch Nitrogruppen ersetzt worden.

0,1714 Grm. gaben bei 16,6° und 758,1 Mm. 23,8 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NH.CO$:
N	16,41	16,21 %.

Es geht aus einem späteren Versuche als wahrscheinlich hervor, dass die eine Nitrogruppe dieses Dinitronaphtostyrils in demselben Benzolring wie die NH-Gruppe und in Parastellung zu ihr steht. Dasselbe wird somit auch mit

dem einen Halogenatome des Dichlor- und Dibromnaphtostyrils der Fall sein.

Die Leichtigkeit, mit der die Bromatome hier durch Nitrogruppen eliminirt werden, mag besonders betont werden; auch bei anderen Verbindungen, wenn auch nicht häufig, kommt dieselbe Reaction vor.

Mono-nitronaphtostyril vom Schmelzp. 300°.

Das Naphtostyril wurde in Eisessig gelöst, und zur kalten Lösung etwas Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 gesetzt. Um die Reaction zu fördern, wurde die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, wobei fast momentan das Ganze zu einer Masse feiner Nadeln erstarrte, die wenigstens zwei Verbindungen enthielt. Denn beim Kochen mit Alkohol löste sich ein Theil und krystallisirte in hellgelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt gegen 235° lag, aber nicht scharf genug. Der grösste Theil des Produktes war jedoch fast unlöslich in Alkohol, löste sich aber in Eisessig und krystallisirte daraus in orangegelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei gegen 300° schmolzen.

1. 0,1545 Grm. der bei 300° schmelzenden Verbindung gaben bei 16,3° und 763 Mm. 16,9 Ccm. N.

2. 0,1811 Grm. gaben 0,4080 Grm. CO_2 und 0,0576 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2NH.CO$
C	—	61,47	61,68 %
H	—	3,53	2,80 „
N	13,03	—	13,08 „ .

Dass auch die gegen 235° schmelzende Verbindung ein Mononitronaphtostyril war, geht aus der Analyse hervor.

0,1750 Grm. gaben bei 16,4° und 757,2 Mm. 19,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NO_2NHCO$:
N	13,09	13,08 %.

Dieses Nitronaphtostyril wurde nur in geringer Menge gebildet, und es war sehr schwer, dasselbe zu reinigen; denn der Schmelzpunkt fiel, trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, nicht scharf genug aus.

Amidonaphtostyril.

Das Nitro-naphtostyril vom Schmelp. 300° wurde mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei ein zinnfreies Chlorhydrat in gelben, feinen Nadeln ausfiel. In Wasser war das Chlorhydrat ziemlich leicht löslich, und diese Lösung gab bei Zusatz von Ammoniak eine voluminöse Masse rother Nadeln, die in Alkohol leicht löslich waren und daraus in rothen breiten Nadeln vom Schmelp. 239°—240° krystallisirten. Die Amidoverbindung löst sich auch in heissem Wasser.

0,1810 Grm. gaben bei 16,4° und 760,5 Mm. 23,3 Ccm. N.

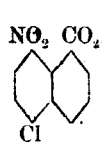
	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NH.CO$:
N	15,27	15,21 %.

Das Chlorhydrat wurde leicht dadurch erhalten, dass die Lösung des Amidonaphtostyrils in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit etwas rauchender Säure versetzt wurde, wobei ein reichlicher Niederschlag gelber Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates lag über 290°.

0,1850 Grm. gaben 0,1245 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NHCO.HCl$:
Cl	16,64	16,10 %.

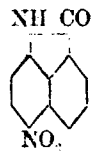
Das Amidonaphtostyril wurde nach Sandmeyer's Methode mit einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Kupferchlorür und Kaliumnitrit behandelt, wobei eine Verbindung ausfiel, die grösstentheils in warmem Alkohol leicht löslich war. Aus der Lösung setzten sich nach dem Eindampfen lange, haarfeine Nadeln ab, die, weil sie kein einheitliches Aussehen hatten, nachher sublimirt wurden und dann in langen, gelben Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt gegen 262° lag. Aus einer Chlorbestimmung ging ausserdem hervor, dass diese Nadeln ein Monochlorderivat des Naphtostyrils waren; die Verbindung muss also mit dem durch Reduction der Chlornitro-α-naphtoësäure:



erhaltenen Chlornaphtostyril



identisch gewesen sein. Der Schmelzpunkt des letzteren ist zwar bei 270° gefunden, wie oben angegeben, der Unterschied mag jedoch wahrscheinlich auf einer Verunreinigung beruht haben, denn auch in Bezug auf Aussehen und Sublimirbarkeit waren die Verbindungen ganz gleich. Dem hier in Rede stehenden Nitronaphtostyril kommt die Constitution



zu.

Dinitronaphtostyril.

Das vorstehende Nitronaphtostyril vom Schmelzp. 300° wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,43 gekocht, wobei es in Lösung ging. Nach dem Erkalten schied sich eine Masse kleiner Krystallnadeln aus, deren Farbe gelb war, und deren Schmelzpunkt zu hoch lag, um bestimmt werden zu können.

0,1856 Grm. gaben bei 16° und 761,4 Mm. 25 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NHCO$:
N	16,02	16,21 %.

Bei einer anderen Gelegenheit wurde das Naphtostyril selbst mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, was eine sehr heftige Reaction hervorrief; wenn diese etwas nachgelassen, wurde auf dem Wasserbade erhitzt, und sodann Wasser zugesetzt, wodurch ein gelber Niederschlag erhalten wurde. Nach Digeriren desselben mit Ammoniak wurde der ungelöste Rückstand in kochendem Eisessig gelöst, woraus die Verbindung in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisirte, sehr schwer löslich auch in warmem Eisessig und noch mehr in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag über 290°. Die aus Eisessig erhaltene Krystallmasse wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand zur Analyse verwendet.

0,1666 Grm. gaben bei 15,6° und 757,5 Mm. 22,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NHCO$:
N	15,93	16,21 %.

Gegen Essigsäureanhydrid war das Dinitronaphtostyril ziemlich indifferent; denn weder beim Kochen am Rückflusskühler noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 130°—140° war die erwartete Acetylverbindung gebildet worden, wenigstens war das Aussehen des Produktes unverändert und der Schmelzpunkt lag über 290°.

Wahrscheinlich ist dieses Dinitronaphtostyril, nach dem Aussehen und Schmelzpunkt zu schliessen, identisch mit dem oben beschriebenen, aus dem Dibromnaphtostyril durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure hervorgegangenen.

Naphtostyrilchinon.

Zu einer heissen Lösung des Naphtostyrils in Eisessig wurde Chromsäure gesetzt, wobei eine heftige Reaction eintrat. Beim Versetzen der grünen Lösung mit viel Wasser wurde ein rother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol sehr schwer löslich war und daher nach dem Auskochen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Verbindung schoss dann in langen, rothen Nadeln an, die gegen 278°, nicht ganz scharf schmolzen.

1. 0,1390 Grm, gaben 0,3346 Grm. CO_2 und 0,0406 Grm. H_2O.
2. 0,1816 Grm. gaben bei 12,8° und 763,3 Mm. 10,4 Ccm. N.
3. 0,1939 Grm. gaben 0,4707 Grm. CO_2 und 0,0608 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_4O_2NHCO$
C	65,75	—	66,22	66,35 %
H	3,23	—	3,45	2,51 „
N	—	6,90	—	7.03 „ .

Das Chinon war ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und krystallisirte beim Erkalten grösstentheils wieder aus; es löste sich leicht in Alkalien mit braunrother Farbe. Durch Aussehen und Eigenschaften erinnerte es sehr an das β-Naphtochinon; um zu sehen, ob wirklich ein Derivat desselben vorlag, habe ich es mit Orthotoluylendiamin behandelt, in der Hoffnung, ein Chinoxalin zu bekommen, und der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

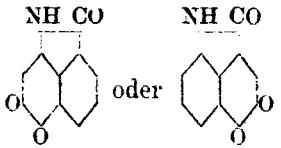
Naphtostyril-toluchinoxalin.

Das Chinon wurde in warmem Eisessig gelöst, und zur erkalteten Lösung eine Eisessiglösung des Toluylendiamins gesetzt; nach kurzer Weile schied sich aus der Lösung ein gelbes Krystallpulver ab, dessen Schmelzpunkt über 290° lag. Weil es nicht möglich war, die Verbindung in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, wurde sie durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

1. 0,1038 Grm. gaben bei 17,6° und 751,7 Mm. 12,8 Ccm. N.
2. 0,0739 Grm. gaben 0,2024 Grm. CO_2.
3. 0,1322 Grm. gaben bei 16,4° und 761,7 Mm. 16,2 Ccm. N.
4. 0,1640 Grm. gaben 0,4498 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$NHCOC_{10}H_4N_2C_6H_3CH_3$
C	—	74,69	—	74,81	75,79 %
H	—	—	—	4,32	3,86 „
N	14,4	—	14,56	—	14,73 „.

Wie aus den Analysen ersichtlich, war die Verbindung nicht ganz rein, obwohl kein Zweifel betreffs ihrer Zusammensetzung obwalten kann. Wahrscheinlich enthielt sie etwas unverändertes Chinon. Die Bildung des Chinoxalins beweist nun, dass das Naphtostyrilchinon den Orthodiketonen anzureihen ist, und somit ein Derivat des β-Naphtochinons sein muss, was auch a priori vorherzusehen war, weil im Naphtostyril schon zwei benachbarte α-Stellungen besetzt sind. Es ist jedoch bis jetzt unentschieden, welche von den beiden Formeln



ihm zukommt.

Wie das β-Naphtochinon scheint auch das Naphtostyrilchinon eine Verbindung mit dem Anilin zu geben, wenn es mit Anilin und Alkohol erhitzt wird; das erhaltene Produkt hat eine intensiv rothviolette Farbe; es ist mir jedoch wegen Mangels an Material nicht gelungen, das Anilinderivat analysenrein zu erhalten.

Nitronaphtostyrilchinon.

Das Chinon wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Nach einigem Stehen setzten sich ziemlich grosse Krystalle ab, und bei Zusatz von Wasser fiel noch etwas mehr aus. Aus Eisessig krystallisirte die Verbindung in breiten Nadeln oder Tafeln von orangerother Farbe, die unter starkem Aufblähen gegen 285° schmolzen. Die Verbindung war kaum löslich in kochendem Alkohol und sehr schwer löslich in kochendem Eisessig.

0,1796 Grm. gaben bei 16° und 754 Mm. 17,5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NO_2O_2NHCO$:
N	11,47	11,47 %.

Das Naphtostyrilchinon, dessen Untersuchung ich gegenwärtig wegen Mangels an Material nicht habe weiterführen können, wird ein gutes Ausgangsmaterial für das in manchen Beziehungen zweifelsohne interessante Studium der β-Naphtochinoncarbonsäure und der entsprechenden Dioxy-α-naphtoësäure, sowie deren Derivate abgeben.

(Schluss folgt.)

Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten;

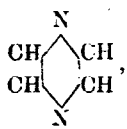
von

O. Widman.

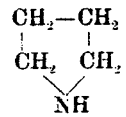
Mit der wachsenden Anzahl neu entdeckter Verbindungen hat sich die Nomenclatur in der aromatischen und noch mehr in der Alkaloïdreihe als sehr mangelhaft und sogar „arg verwirrt“[1]) gezeigt. Dies ist besonders der Fall hinsichtlich der Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome, resp. Sauerstoff-, Schwefelatome, in einem Kerne

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chemie, II. Aufl. S. 126.

enthalten — gerade Verbindungen, welche gegenwärtig mit grösstem Eifer studirt werden. Oft ist der erste Name innerhalb einer Körperclasse in Rücksicht auf die Darstellungsweise gewählt worden, und dann sind nachfolgende Forscher, trotz der Unzweckmässigkeit, um nicht Verwirrungen durch Veränderung von einmal eingeführten Benennungen zu verursachen, in der einmal gegebenen Richtung fortgeschritten, bis dass die Consequenzen zu Collisionen geführt haben. Oft haben so dieselben Verbindungen von verschiedenen Forschern verschiedene Namen bekommen. Hierfür giebt es bekanntlich viele Beispiele. Ich will nur auf ein kleines Gebiet der Alkaloïdreihe hinweisen. Die wichtige Muttersubstanz:



deren Dimethylverbindungen zuerst von V. Meyer entdeckt und als „Ketine“ bezeichnet wurden, ist von Mason[1]) „nach Vorschlag des Hrn. Prof. Merz“ und übrigens auch von Wolff[2]) „Pyrazin“, von V. Meyer[3]) aber, der den Namen Ketin später unzweckmässig fand, „Aldin“ benannt worden. Nun ist aber, wie schon V. Meyer hervorgehoben hat, der Name „Pyrazin“ gleichzeitig von L. Knorr[4]) in einer ganz anderen Bedeutung angewendet und zwar, um den Kern:



zu bezeichnen. Das „Hexahydroaldin“ benennt Merz[5]) „Piperazin“, Ladenburg[6]) aber „Piperazidin“ u. s. w.

Diese Verwirrung beweist am besten, dass ein System für die Nomenclatur der fraglichen Verbindungen ganz fehlt. Dieser Mangel hat aber zur Folge gehabt, dass die schon

---

[1]) Ber. **20**, 268. [2]) Das. **20**, 433. [3]) Das. **21**, 20.
[4]) Ann. Chem. **238**, 144. [5]) Ber. **20**, 268. [7]) Das. **21**, 762.

gebräuchlichen Benennungen ganz und gar nicht durchsichtig sind, und dass es nunmehr sehr schwierig ist, alle diese fast unzähligen, nach verschiedenen Principien gewählten Namen für Verbindungen, die jedoch hinsichtlich der Constitution in naher Beziehung zu einander stehen, ja sogar zuweilen identisch sind, im Gedächtniss zu behalten. Eine neue, wirklich rationelle, auf festen Principien gebaute Nomenclatur ist daher sehr von Nöthen.

Was den Zeitpunkt für die Durchführung einer solchen anbetrifft, so ist es einerseits wichtig, dass die Reform so bald wie möglich ins Werk gesetzt wird, ehe die älteren Namen sich zu fest eingebürgert haben, andererseits aber müssen die neuen Benennungen so praktisch und systematisch sein und eine so grosse Tragweite besitzen, dass sie dem Bedürfniss entsprechen, nicht nur für die jetzige, sondern auch für eine möglichst lange, künftige Zeit. Ich glaube, dass man schon jetzt den Umfang des fraglichen Gebietes genug überblicken kann, und dass der Zeitpunkt daher gegenwärtig nicht zu früh anzusehen ist. Seit einigen Jahren habe ich über ein neues System für diese Nomenclatur nachgedacht, und erlaube mir im Folgenden dasselbe zur Prüfung vorzulegen. Die nächste Veranlassung dazu haben mir theils das Redigiren einiger Abhandlungen[1]), welche hierher gehörende Körper behandeln, theils auch mehrere in jüngster Zeit von Hinsberg, Hantzsch, V. Meyer u. a. gemachte partielle Vorschläge gegeben.

Die Principien für eine zweckmässige Namengebung müssen, wie mir scheint, unter anderem die folgenden sein:

1. Die Namen beziehen sich auf die Constitution, nicht aber auf die erste Darstellungsweise.

2. Die Namen werden so gebildet, dass die Constitution daraus ohne weiteres gefolgert werden kann.

3. Analogie in der Constitution muss sich durch Analogie in der Namenbildung kund geben.

4. In der Namengebung hat man sich an bestehende Verhältnisse so nahe wie möglich anzuschliessen.

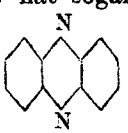
---

[1]) Vergl. das folgende Heft dieses Journals.

5. Die Namen müssen so kurz sein, wie ohne Vernachlässigung der obigen Sätze möglich ist.

Um allen diesen Principien zu entsprechen, ist es nöthig, dass die Namengebung streng systematisch wird, und dass jeder Buchstabe womöglich seine besondere Bedeutung erlangt.

Was nun zunächst die Nomenclatur in der Chinoxalinreihe betrifft, so ist diese durch die Abhandlung von Hinsberg[1]) zwar auf den Punkt gestellt, dass sie als praktisch und anwendbar angesehen werden kann; sie ist jedoch meiner Meinung nach nicht befriedigend. Selbst der Name „Chinoxalin" ist nicht glücklich erwählt, was sich daraus leicht erklärt, dass Hinsberg wahrscheinlich nicht völlig voraussehen konnte, wie grosse Bedeutung und Ausdehnung die neue Körperclasse bekommen würde, als er seine schönen Arbeiten innerhalb der Chinoxalinreihe begann. „Chinoxalin" lautet ja ähnlich wie „Glyoxalin"; bei einer rationellen Nomenclatur ist man demnach berechtigt, vorauszusetzen, dass die beiden Körperklassen in naher Beziehung zu einander stehen, was ja doch keineswegs der Fall ist. Weiter ist das Chinoxalin mit dem „Pyrazin" (Merz) oder „Aldin" (V. Meyer), ebenso wie das Chinolin mit dem Pyridin, sehr nahe verwandt. Es wäre natürlich im höchsten Grade wünschenswerth, dass diese Verwandtschaft in den Benennungen hervorleuchtete. Aus „Chinoxalin" ein abgeleitetes Wort zu bilden, durch welches dies besser als in „Aldin" oder „Pyrazin" der Fall würde, ist wohl doch kaum möglich. Ausserdem steht auch Chinoxalin in naher Beziehung zu anderen stickstoffhaltigen Kernen, welche zwei Stickstoffatome neben Kohlenstoffatomen und zwar in der Ortho- oder der Metastellung enthalten. Auch hier macht sich derselbe Wunsch geltend, zu dessen Erfüllung die Bezeichnung „Chinoxalin" sich ebenso schlecht eignet. Merz[2]) hat sogar dem Chinoxalinderivat,



[1]) „Zur Nomenclatur in der Chinoxalinreihe", Ber. 20, 21.
[2]) Ber. 19, 725.

einen besonderen Namen „Phenazin“ geben müssen, welchen Hinsberg selbst annimmt, indem er diejenigen Chinoxaline, welche den Stickstoffkern „zwischen zwei ringförmigen Gebilden“ enthalten, „Azine“ nennt.

Um ein zweckmässiges System der Nomenclatur zu bekommen, glaube ich, wie O. N. Witt[1]), dass es nöthig ist, dem Namen „Azin“ eine ausgedehntere Bedeutung zu geben. Witt bezeichnet alle Chinoxaline als Azine. Ich möchte jedoch noch einen Schritt weiter gehen, indem ich die Witt'schen Azine aus gewissen, unten zu entwickelnden Gründen, „Piazine“ nenne und als

„Azin“ jede Verbindung bezeichne, welche einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält.

Man kann sich nun Verbindungen denken, welche ausser Kohlenstoff ein, zwei, drei, vier u. s. w. Stickstoffatome in dem sechsgliederigen Kerne enthalten. Diese bezeichnet man als Monazine, Diazine, Triazine, Tetrazine u. s. w.

Zu den Monazinen wären mithin Pyridin und seine Derivate, sogar Chinolin, Akridin u. a. zu rechnen. Natürlicher Weise ist es nicht meine Meinung, irgend eine Namensänderung in diesen Körperreihen vorzuschlagen, da dies ganz unpraktisch und unnöthig wäre.

Die Diazine zerfallen in drei grosse Klassen, je nachdem sich die Stickstoffatome zu einander in Para-, Meta- oder Orthostellung befinden. Diese unterscheidet man zweckmässig mit den gewöhnlichen Bezeichnungen. Der erste Repräsentant für die Paraklasse sollte demgemäss „Paradiazin“ heissen. Dieses Wort würde jedoch zu lang werden, weshalb man es zu Piazin abkürzen kann, worin P para und i (di) zwei bedeutet. Der Name „Piazin“ giebt somit von selbst kund, dass er eine Verbindung bezeichnet, welche einen aus 4 Kohlenstoff- und 2 in der Parastellung befindlichen Stickstoffatomen bestehenden, mit neun Bindungen zusammengeschlossenen Kern enthält. In Uebereinstimmung

[1]) Ber. 19, 2791.

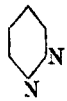
hiermit bekommen die anderen zwei Klassen die Namen Miazin und Oiazin:



Piazin
(Merz' Pyrazin)
(V. Meyer's Aldin).



Miazin
(Pinner's Pyrimidin[1])

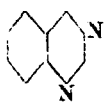


Oiazin

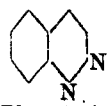
Aus diesen drei Muttersubstanzen kann man nun Verbindungen ableiten, welche einen mit dem Stickstoffkern verbundenen Benzolkern enthalten. Diesen Benzolkern bezeichnet man zweckmässig mit der Vorsilbe „Phen"- (Phenylen).[2]) Das Chinoxalin möchte ich somit Phenpiazin, die u. a. von Lellmann und Stickel in ihrer Abhandlung: „Ueber Benzylenderivate"[3]) beschriebenen Körper Phenmiazinderivate und die von v. Richter[4]) und von mir[5]) dargestellten Körper von der s. g. „Cinnolinreihe" Phenoiazinderivate nennen.



Phenpiazin
(Chinoxalin)



Phenmiazin
(Dehydromethylenbenzylenamidin[3])
(Weddige's Chinazolin[6])



Phenoiazin
(Cinnolin)

Das Phenoiazin kann jedoch auch in einer zweiten Form existiren[7]) nämlich:



---

[1]) Ber. **18**, 760.

[2]) Vergl. Merz und Hinsberg's „Phenazin", Bernthsen's „Phenazoxin" u. a. Namen, in welchen „Phen" in derselben Bedeutung schon Anwendung gefunden hat.

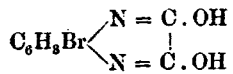
[3]) Ber. **19**, 1604. [4]) Das. **16**, 677. [5]) Das. **17**, 722.

[6]) Dies. Journ. [2] **36**, 141.

[7]) Siehe solche Verbindungen: R. Henriques, Ber. **21**, 1607; B. Hötte, dies Journ. [2] **35**, 265 u. a.

Diese Form scheint mir zweckmässig als β-Phenoiazin bezeichnet werden zu können, weil die beiden Stickstoffatome in der β-Stellung der Naphtalinreihe vorhanden sind, während dass die erste einfach Phenoiazin oder α-Phenoiazin genannt werden kann, da sie ein Stickstoffatom in der α-Stellung enthält.

Diese hier entwickelte Bezeichnungsweise bietet in noch einer Hinsicht einen Vortheil dar. Man kann mit ihr ohne weiteres leicht ausdrücken, in welchem Kerne sich Substituenten befinden, was mit den jetzt gebräuchlichen Benennungen Chinoxalin, Cinnolin u. s. w. nicht möglich ist, z. B.:



Bromphendioxypiazin (Bromdioxychinoxalin).

Um die nähere Natur noch complicirterer Diazinderivate anzugeben, braucht man nur dasselbe System durchzuführen. Ich führe hier einige Beispiele aus der Piazin- (Chinoxalin-) reihe an:

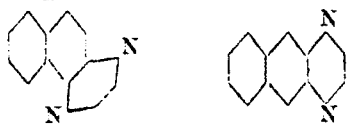
$C_6H_4—C_2N_2H_2$, Phenpiazin (Chinoxalin)
$CH_3 . C_6H_3—C_2N_2H_2$, Tolupiazin (Toluchinoxalin)
$C_{10}H_6—C_2N_2H_2$, Naphtopiazin
$C_{14}H_8—C_2N_2H_2$, Anthrapiazin
$C_6H_4—N_2—C_6H_4$, Diphenpiazin (Phenazin)
$C_{10}H_6—N_2—C_6H_4$, Naphtophenpiazin
$C_{10}H_6—N_2—C_{10}H_6$, Dinaphtopiazin
$C_{14}H_8—N_2—C_{10}H_6$, Anthranaphtopiazin.

Wenn man nur festhält, dass der complicirtere stickstofffreie Kern zuerst genannt wird, kann man auch Phenanthrenderivate unzweideutig nach denselben Principien benennen. Das „Anthraphenpiazin" ist demgemäss ein Anthracenabkömmling: $C_{14}H_8—N_2—C_6H_4$, das „Phenanthrapiazin" aber leitet sich aus Phenanthren ab und besitzt die Zusammensetzung: $C_{14}H_8—C_2N_2H_2$.

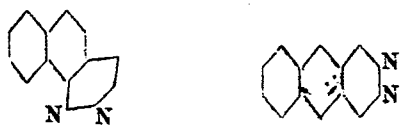
Man hat indessen viele Verbindungen, in welchen der Diazinkern auf verschiedene Weisen in einen Naphtalin- (resp.

Anthracen-kern eingreift. Dies kann z. B. bezüglich des Piazinkerns auf zwei Weisen geschehen:

I. II.



Nach den bei den Phenoiazinen entwickelten Gründen kann man I als α-Naphtopiazin, II als β-Naphtopiazin bezeichnen. Von Naphtooiazinen sind sogar 4 Isomere möglich, welche zweckmässig auf gleichartige Weise unterschieden werden können. Es dürfte genügen, hier zwei anzuführen:



α-Naphto-α-oiazin β-Naphto-β-oiazin.

Das einfache Triazin kann in drei isomeren Formen, symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart gedacht werden, welche man in der gewöhnlichen Weise mit s, a und v bezeichnen kann. Von den Phentriazinen sind zwei Formen möglich:

I. II.



α-Phentriazin und β-Phentriazin

von welchen I mit α, II mit β zu bezeichnen sind, da I zwei Stickstoffatome in zwei α-Stellungen, II in zwei β-Stellungen enthält.

Dasselbe System lässt sich auch für die Benennung der einen fünfgliedrigen Stickstoffkern enthaltenden Verbindungen anwenden. Entsprechend dem Namen „Azin“ in der

Reihe der sechsgliedrigen Kerne hat man hier überaus zweckmässig den Namen „Azol“ in Anwendung zu bringen, wie dies, im Zusammenhang mit andern Worten, schon mehrmals geschehen ist (vergl. Pyrazol, Indazol, Chinazol, Carbazol, Urazol, Triazol, Tetrazol etc.[1]), um einen fünfgliederigen Stickstoffkern zu bezeichnen.[2])

Ein „Azol“ ist demnach jede Verbindung, welche einen fünfgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern aufweist.

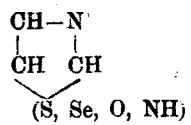
Das Azol selbst wäre also mit Pyrrol identisch und Indol wäre „Phenazol“. Natürlich will ich nicht vorschlagen, diese zwei so überaus gebräuchlichen Namen abzuändern. Uebrigens hat man hier wie bei den „Azinen“ Diazole, Triazole und Tetrazole zu unterscheiden.

Bei den Diazolen hat man unter der Voraussetzung, dass die zweiwerthige Gruppe stets als NH vorhanden ist, nur zwei Isomeriefälle zu berücksichtigen, nämlich:

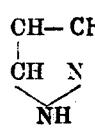
---

[1]) Das von Baurath (Ber. 21, 818) neuerdings beschriebene α-Styrilpyridin ist von seinem Entdecker „Stilbazol“ benannt worden, welcher Name aber gegen alle Consequenz streitet und statt dessen als Stilbazin formulirt werden muss.

[2]) Hantzsch (Ber. 21, 946) hat zwar unlängst vorgeschlagen, als „Azole“ alle Körper von der Form:

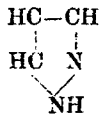


zu bezeichnen. Da indessen schon lange und sogar, bevor Körper dieser Reihe entdeckt worden waren, Verbindungen von der Form:



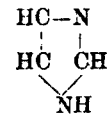
„Azole“ (vergl. Pyrazol, Indazol) benannt sind, so halte ich es für schlecht begründet, die Bedeutung des Wortes in dieser Richtung zu verändern. An die Nomenclatur der Verbindungen, welche Sauerstoff und Schwefel im Kerne enthalten, komme ich unten zurück.

I.



Oiazol
(Knorr's[1]) Pyrazol)

II.



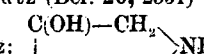
Miazol
(Wallach's[2]) Glyoxalin)
(Hantzsch's[3]) Imidazol),

von welchen ich I, worin die Stickstoffatome einander direct binden, in Analogie mit dem Oiazin Oiazol, II, worin die Stickstoffatome durch eine Methingruppe getrennt sind, in Analogie mit dem Miazin Miazol nennen möchte.

Verbindungen von dem ersten Typus sind besonders von Knorr in seinen schönen Abhandlungen über Phenylhydrazinderivate beschrieben. Knorr nennt die Muttersubstanz dieser Verbindungen Pyrazol. Dieser Name ist ohne Zweifel erwählt, um anzudeuten, dass der fragliche Körper ein Pyrrol darstellt, in welchem eine Methingruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, ganz wie Merz das Wort Pyrazin (siehe oben) aus Pyridin abgeleitet hat. Wie gut und richtig diese Ableitung der Namen an und für sich auch sei, so glaube ich doch, dass die von mir vorgeschlagene Benennung vortheilhafter ist, weil mit Pyrazol ebenso gut ein Diazol von dem zweiten Typus bezeichnet werden kann, und es schwierig wird, einen angemessenen Namen für diese isomere Verbindung zu finden, welcher die Analogie hinsichtlich der Constitution hervortreten lässt.[4]) Da indessen der Name Pyrazol bei der Benennung so vieler Verbindungen schon in Anwendung gekommen ist, so könnte man ihn wenigstens bis auf weiteres für diese Klasse beibehalten.[5])

---

[1]) Ann. Chem. **238**, 137. [2]) Ber. **15**, 645. [3]) Das. **20**, 3118.

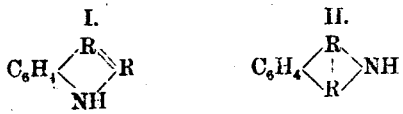
[4]) Das Wort „Metapyrazol" ist zu lang und übrigens schon von Pinner und Liefschütz (Ber. **20**, 2351) angewendet, um eine sauerstoffhaltige (!) Substanz:  zu bezeichnen.

[5]) Die von Knorr für das Tetrahydroderivat vorgeschlagene Benennung „Pyrazin" muss aber in jedem Falle abgeändert werden,

Von den Phenylenderivaten sind zwei Classen zu unterscheiden: Phenoiazole und Phenmiazole. Phenoiazole sind schon von E. Fischer und J. Tafel[1]) dargestellt und als „Indazole“ beschrieben und zwar in zwei Modificationen:



Diese beiden müssen nach meinem System Phenoiazole heissen. Um die zwei Modificationen zu unterscheiden, haben E. Fischer und Tafel die Verbindungen von der Form II, welche sie zuerst entdeckten oder wenigstens derer Constitution sie zuerst richtig interpretirten, als „Indazole“ und die Isomeren (I) als „Isindazole“ bezeichnet. Wenn man nun diese Bezeichnungsweise als ganz zweckmässig beibehält, so ist doch zu bemerken, dass sich dies Isomerieverhältniss in drei Classen von Verbindungen wiederholt, je nachdem der fünfgliederige Stickstoffkern ein, zwei oder drei Stickstoffatome enthält:



R = CH oder N

und dass es hinsichtlich einer guten Nomenclatur wünschenswerth ist, dass die mit „Iso“ bezeichneten Verbindungen stets dieselbe Form (I oder II) darstellen. Was zunächst das Indol betrifft, so ist zwar bisher nur eine Modification desselben (die Form I) bekannt, die Entdeckung der zweiten aber ist wohl nur eine Frage der Zeit.[2]) Da wohl nicht davon die Rede sein kann, den Namen des Indols abzuändern, so muss also die zweite Form des Monazols

---

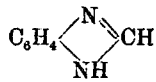
da die Endung „-in“ schon vorher allgemein einen sechsgliederigen Kern bezeichnet (vergl. Pyridin, Chinolin, Akridin, Phenazin, Chinoxalin u. s. w. und Pyrrol, Indol, Skatol, Indazol u. s. w.)

[1]) Ann. Chem. 227, 303.

[2]) Das Dihydroderivat scheint schon von E. Bamberger und R. Müller (Ber. 21, 1888) dargestellt worden zu sein.

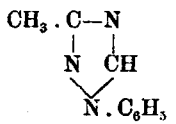
„Isoindol“[1]) und von den Diazolen die Form I Phenoiazol und II Phenisoiazol heissen.

Als Phenmiazole sind die von Hübner, Wundt u. a. studirten Anhydroverbindungen zu bezeichnen, deren einfachster Repräsentant nach folgendem Schema constituirt ist:

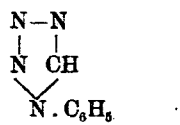


Phenmiazol
(Wundt's Methenylphenylenamidin.[2]))

Von den Triazolen und Tetrazolen sind viele verschiedene Kerne denkbar, 4 von jenen, 2 von diesen. Ich halte es nicht für nöthig, hier auf ein näheres Besprechen der Nomenclatur dieser Verbindungen einzugehen. Nur darauf will ich hinweisen, dass Derivate eines Triazolkerns und eines Tetrazolkerns schon vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von Bladin[3]) entdeckt und ganz in Uebereinstimmung mit dem oben entwickelten System benannt worden sind:



Phenylmethyltriazol



Phenyltetrazol.

Einen Triazolkern enthält übrigens auch eine Reihe von Verbindungen, welche von A. W. Hofmann[4]), Ladenburg[5]) u. a. studirt worden sind. Ihr am einfachsten zusammengesetzter Repräsentant ist Ladenburgs „Amidoazophenylen“ (nach Griess „Azimidobenzol“), welches nach den Untersuchungen von Nölting und Abt[6]) als ein Phen-

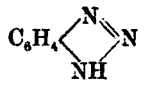
[1]) Die zuerst von Städel und Rügheimer durch Kochen von Chloracetophenon mit Ammoniak dargestellte und als „Isoindol“ bezeichnete Verbindung hat mit Indol gar nichts zu thun und braucht daher einen anderen Namen. Der Körper ist ein Diphenylpiazin (L. Wolff, Ber. **20**, 432).

[2]) Ber. **11**, 826. [3]) Das. **18**, 1544, 2907; **19**, 2598.

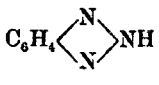
[4]) Ann. Chem. **115**, 251.

[5]) Ber. **9**, 220. [6]) Das. **20**, 2999.

triazol aufzufassen ist. Eine mit diesen Verbindungen isomere Reihe scheint auch zu existiren[1]), welche sich aus dem Phenisotriazol ableitet:



Phentriazol



Phenisotriazol.

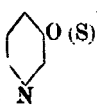
Dasselbe System ist auch zu der Bezeichnung solcher Stickstoffkerne geeignet, welche ausser Stickstoff auch Sauerstoff oder Schwefel in dem Kerne enthalten. Bernthsen[2]) hat unlängst gewisse Sauerstoffverbindungen als „Azoxine" bezeichnet — ein Name, welcher sehr glücklich gewählt zu sein scheint. Ich möchte nur dem Worte eine etwas ausgedehntere, dem „Azin" und dem „Azol" entsprechende Bedeutung geben, so dass ein

„Azoxin" eine solche Verbindung bedeutet, welche einen sechsgliederigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und 4 Kohlenstoffatomen bestehenden, von 8 Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält.

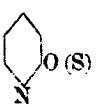
Entsprechende Schwefelverbindungen wären in analoger Weise „Azthine" (abgekürzt aus „Azthionine") zu benennen. Aus diesen zwei Namen folgen nach den oben besprochenen Principien ohne weiteres die Benennungen der drei isomeren Formen des Azoxins und Azthins, wie auch ihrer Phenylenderivate u. s. w.:



Pazoxin (Pazthin)



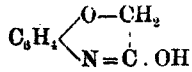
Mazoxin (Mazthin)



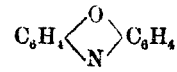
Oazoxin (Oazthin).

Derivate von diesen Muttersubstanzen sind schon mehrmals unter anderen Namen beschrieben. Ich führe einige Beispiele an:

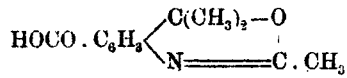
[1]) Th. Zincke u. H. Jaenke, Ber. 21, 545.
[2]) Das. 20, 942.



Phenoxypazoxin
(„Anhydro-o-Amidophenylglycolsäure“[1]))

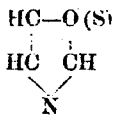


Diphenpazoxin
(„Phenazoxin“[2]))

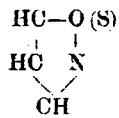


Carboxyphentrimethylmazoxin
(„Methylcumazonsäure“[3]).

Was die Namen der Verbindungen anlangt, welche entsprechende fünfgliederige Kerne enthalten, so erfordert die Analogie, dass sie als Azoxole und Azthiole (oder vielleicht Azthionole) formulirt werden. Man hat hier zwei Reihen zu unterscheiden, deren Namen Mazoxol (Mazthiol) und Oazoxol (Oazthiol) sich aus dem Obigen von selbst ergeben:



Mazoxol
(Mazthiol)



Oazoxol
(Oazthiol).

Verbindungen von der ersten Form hat Hantzsch[4]) in Zusammenhang mit den in seinem Laboratorium ausgeführten oder in Gang gesetzten schönen Untersuchungen über diese Körperclasse „Oxazole“ und „Thiazole“ genannt. Wenn auch diese Namen an und für sich sehr gut sind, so kann ich doch nicht umhin, gegen sie einige Bedenken hinsichtlich der daraus folgenden Consequenzen hervorzuheben. Wie schon erwähnt, erfordert schon die Analogie mit den Bernthsen'schen „Azoxinen“, dass die Namen als Azoxol und Azthiol formulirt werden. Weiter macht die von Hantzsch eingeführte Bezeichnungsweise es unmöglich,

[1]) Fritzsche, dies Journ. [2] **20**, 288; Aschan, Ber. **20**, 1523; Duparc, das. **20**, 1942.

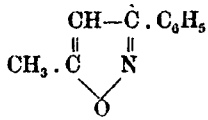
[2]) Bernthsen, Ber. **20**, 942.

[3]) Widman, das. **16**, 2577.

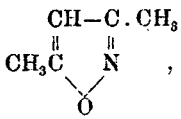
[4]) Hantzsch u. Weber, Ber. **20**, 3118.

die, wie mir scheint, überaus praktische und zweckmässige Anwendung der Präfixe p, m und o in diesen Körperclassen durchzuführen, um die isomeren Kerne zu unterscheiden. Das „Thiazol" und das in der Reihe der sechsgliederigen Kerne als nothwendige Consequenz einzuführende „Thiazin" lassen sich nämlich nicht mit diesen Präfixen combiniren und die Namen Oxazol und Oxazin führen zu den übellautenden „Ooxazol" und „Ooxazin".

Von den Oazoxolen sind schon zwei Verbindungen bekannt:

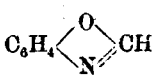


Phenylmethyloazoxol[1])

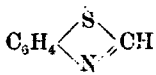


Dimethyloazoxol[2])

welche nach den Entdeckern als „Monazole" (?) nach Hantzsch und Weber (a. a. O.) als „Isooxazole" zu bezeichnen sind.[3]) Man kennt auch schon lange Verbindungen von hierher gehörenden Kernen in Combinationen mit aromatischen Kernen, z. B.:



Phenmazoxol
(Methenylamidophenol[4])



Phenmazthiol
(Methenylamidophenylmercaptan[5]).

Uebrigens sei es mir gestattet, noch einige Worte zur Nomenclatur der Oxyderivate der fraglichen Verbindungen

---

[1]) Claisen u. Lowman, Ber. 21, 1149.

[2]) Zedel, das. 21, 2178.

[3]) Die Ableitung von „Monazol" in dieser Bedeutung ist unverständlich. Die Anwendung des Präfixes „Iso", um die Form II (s. oben) zu bezeichnen, ist nicht zweckmässig, weil einerseits diese Benennung nicht in analoger Form auf die „Azoxin"reihe ausgedehnt werden kann, andererseits schon früher (s. oben) in einer anderen Bedeutung in der Reihe der Stickstoffkerne angewendet worden ist.

[4]) Ladenburg, Ber. 10, 1124.

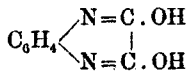
[5]) A. W. Hofmann, das. 20, 2262.

beizufügen. Wie bekannt, hat man drei verschiedene Klassen von „Oxy"verbindungen zu unterscheiden, solche, welche wirkliche Hydroxylderivate sind, solche, welche CO-Gruppen in Verbindung mit Kohlenstoffatomen, und solche, welche CO-Gruppen, in Verbindung mit einer oder zwei NH-Gruppen enthalten. Für die zwei ersten Classen hat man die ganz zweckmässigen Benennungen „Oxy"- und „Keto", für das dritte aber keinen besonderen Namen. Theils wird „Oxy" auch hier angewendet, was natürlich nur Verwirrungen erzeugt und nicht zu empfehlen ist, theils hat man auch diese Verbindungen als „Keto"verbindungen bezeichnet (z. B. „Diphenyldiketopiperazin"[1]): $C_6H_5 . N\begin{matrix}CO—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}N . C_6H_5$), was unangemessen ist, da sie, wie ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ausweist, gar keine Ketongruppen enthalten, theils bezeichnet man die Gegenwart der Gruppe mit der Endung „-on" (in den Namen Pyridon, Lutidon, Pyrazolon u. s. w.). Aber auch diese letzte Bezeichnungsweise ist nicht gut. Zunächst wird nämlich diese Endung oft in anderer Bedeutung benutzt (vergl. Lacton, Cumaron, Osazon), weiter ist es unmöglich, damit die Zusammensetzung solcher Verbindungen, welche, wie die eben angeführte, gleichzeitig mehrere solche CO-Gruppen enthalten, auszudrücken, und schliesslich dürfte es in allen den Fällen, wo man den Endungen schon vorher eine besondere Bedeutung gegeben hat, der Deutlichkeit wegen nicht rathsam sein, durch Aenderungen gleichzeitig noch eine andere Bedeutung hineinzulegen. Um nun allen diesen Schwierigkeiten zu entgehen, erscheint es mir zweckmässig, der fraglichen Gruppe einen besonderen Namen zu geben und schlage ich vor, sie die „Aci"-Gruppe zu benennen.

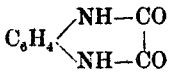
Folgende vier Verbindungen z. B., welche alle nach der bisherigen Nomenclatur als „Dioxychinoxalin" zu bezeichnen wären, können mithin nach den oben besprochenen Principien ganz einfach auf folgende Weise unterschieden werden:

---

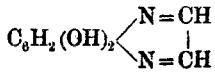
[1]) C. A. Bischoff, Ber. 21, 1258.



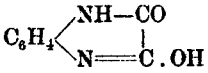
Phendioxypiazin



Phendiacipiazin.



Dioxyphenpiazin



Phenacioxypiazin.

Schliesslich spreche ich Hrn. Prof. F. Beilstein, dem hochverdienten Herausgeber des Handbuchs der organischen Chemie, für die guten Rathschläge, welche ich bei Abfassung dieser Abhandlung von ihm empfangen habe, und für das Interesse, welches er meinen Vorschlägen entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank aus.

Upsala, Juli 1888.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Allens;

von

G. Gustavson und N. Demjanoff.

Ueber das Allen sind in der Literatur nur spärliche und theils einander widersprechende Angaben vorhanden.[1]) Im Folgenden geben wir eine Methode, vermittelst welcher sich reines Allen darstellen lässt, und zwar durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung des zweifach gebromten Propylens, welches von Reboul dargestellt und von ihm zweifach bromwasserstoffsaurer Glycidäther benannt ist. Als Ausgangsmaterial dient Tribromhydrin, welches man am besten durch Einwirkung von Brom auf Allylbromür erhält. Man lässt Tribromhydrin in kleinen Portionen vermittelst eines Tropftrichters in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben, in welchem grob

[1]) Dies. Journ. [2] **6**, 256; **7**, 295.

gepulvertes Aetzkali enthalten ist, fliessen. Letzteres muss in doppelter Menge, als die folgende Reaction erfordert,

$$C_3H_5Br_3 + KHO = C_3H_4Br_2 + KBr + H_2O,$$

vorhanden sein. Der Kolben wird im Paraffinbade bis auf 145°—150° erhitzt, bei welcher Temperatur die Reaction zu Ende geht, und ein Oel von akroleïnartigem Geruche mit Wasser überdestillirt. Nachdem alles Tribromhydrin zugefügt ist, lässt man die Temperatur des Paraffinbades bis 130° sinken und durch den Tropftrichter Wasser zufliessen, was ohne Gefahr ausgeführt werden kann. Dann fährt man mit Destilliren fort, wobei der Rest des Oels mit Wasserdämpfen übergeht. Das getrocknete Oel giebt nach zwei- bis dreimaliger Destillation ein Produkt, welches bei 139°—141° siedet. Die Ausbeute beträgt bis zu $^1/_5$ des in Arbeit genommenen Tribromhydrins. Stellt man dagegen Tribromhydrin nach Wurtz, d. h. durch Einwirkung von Brom auf Allyljodür dar, so bekommt man eine kleinere Ausbeute von $C_3H_4Br_2$, weil in diesem Falle eine wiederholte Destillation nöthig ist, um aus dem $C_3H_4Br_2$ vollständig die es begleitenden, beim Erhitzen Jod ausscheidenden Jodverbindungen zu entfernen. Das bei diesem im Wesentlichen mit dem von Reboul gegebenen ähnlichen Verfahren erhaltene Produkt siedet nicht bei 150°—151°, wie Reboul angiebt, sondern um 10° niedriger. Dieser Unterschied im Siedepunkte wurde bereits früher von anderen Autoren bemerkt. Die Analyse des erhaltenen Körpers gab folgende Zahlen.

0,1616 Grm. Substanz gaben 0,3010 Grm. AgBr, d. h. 0,12808 Grm. Br = 79,26 %, ber. 80 %.

Um Allen darzustellen, lässt man $C_3H_4Br_2$ in einen Kolben tropfen, welcher mit einem aufgerichteten Kühler verbunden und in welchem Zinkstaub und 80 procent. Weingeist enthalten sind. Der Kolben wird im Wasserbade erwärmt. Lässt man 20 Tropfen des Bromids zufliessen, so beginnt die Gasentwicklung, die, je nach der Art des Zufliessens des Bromürs, sich beliebig reguliren lässt. Das entweichende Gas fängt man im Gasometer über Wasser

auf, da dasselbe im Vergleich mit Allylen weit weniger in Wasser löslich ist. Die Ausbeute des Gases ist nahezu gleich derjenigen des Trimethylens aus Trimethylenbromid. 10 Grm. $C_3H_4Br_2$ geben ungefähr 900—1000 Ccm. Gas. Statt des Zinkstaubes kann man sich bei der Gewinnung des Allens auch gepulverten Zinks bedienen. In diesem Falle verläuft die Reaction langsamer und ist weniger leicht zu reguliren. Das nach dieser Methode dargestellte Allen ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an den des gewöhnlichen Allylens erinnert. Es brennt mit stark russender Flamme und giebt keinen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und salpetersaurem Silber. Dagegen werden in wässrigen Lösungen des Quecksilberchlorids und schwefelsauren Quecksilberoxyds weisse Fällungen erzeugt. Es verbindet sich rasch mit Brom, indem eine farblose Verbindung $C_3H_4Br_4$ gebildet wird. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und hat einen kampherartigen Geruch, welcher dem Geruche des Körpers derselben Zusammensetzung, der aus gewöhnlichem Allylen dargestellt wird, ähnlich ist. Folgender Versuch wurde angestellt, erstens um die Verbindung $C_3H_4Br_4$ darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu untersuchen, zweitens um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das nach unserer Methode dargestellte Allen frei von anderen Gasen sei. 10 Grm. $C_3H_4Br_2$ aus Tribromhydrin wurden nach und nach zu dem Gemische von 20 Grm. Zinkstaub mit 25 Grm. 70procent. Weingeist, welcher sich im Kolben befand, vermittelst eines Tropftrichters zugegossen. Der Kolben wurde im Wasserbade erhitzt, und das entweichende Gas durch einen aufsteigenden Kühler in eine Waschflasche mit 30 Ccm. Wasser und daraus wieder in einen Cylinder geleitet, in welchem unter einer Wasserschicht 35 Grm. Brom enthalten waren. Die Verbindung des Gases mit Brom geht unter Freiwerden von viel Wärme vor sich. Um auch den Rest des Gases zu erhalten, wurde das Wasser im Wasserbad zum Kochen erhitzt und die letzten Theile des Gases durch einen Kohlensäurestrom verdrängt. Das erhaltene Produkt wurde durch Schütteln

mit Natronlauge von überschüssigem Brom befreit. Das sich ausscheidende farblose Oel, welches kampherartigen Geruch hatte, wurde mit Wasser gewaschen. Die vom Wasser befreite Verbindung wog 17 Grm., während der Theorie nach 18 Grm. sich ergeben sollten. Die Analyse der getrockneten, aber nicht der Destillation unterworfenen Substanz gab folgende Zahlenwerthe:

1. 0,1837 Grm. Substanz gaben 0,3826 Grm. AgBr, d. h. 0,16288 Grm. Br = 88,66 % Br.
2. 0,2156 Grm. Substanz gaben 0,4486 Grm. AgBr, d. h. 0,19089 Grm. Br = 88,54 % Br.

Die berechnete Menge ist 88,8 % Br.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab folgende Resultate:

$$d_0^{0} = 2{,}729$$
$$d_0^{18} = 2{,}653.$$

Die der Destillation nicht unterworfene Verbindung verwandelt sich in einer Kältemischung bei —18° in eine krystallinische Masse, die gegen 0° wieder flüssig wird. Bei gewöhnlicher Temperatur ist aber die Verbindung, entgegen anderweitigen Angaben, flüssig. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterliegt diese Verbindung einer Zersetzung, indem sich viel Bromwasserstoff bildet. Das Quecksilber steigt im Thermometer allmählich, und die Hauptmenge geht zwischen 215°—230° über. Da die Verbindung $C_3H_4Br_4$ aus Allen ihrem Geruche und äusseren Eigenschaften nach der entsprechenden Verbindung aus Allylen ähnlich war, so wurde die letztere Verbindung durch directe Verbindung des Allylens mit Brom dargestellt. Die Analyse der der Destillation nicht unterworfenen Verbindung gab folgende Zahlenwerthe:

1. 0,2052 Grm. Substanz gaben 0,4278 Grm. AgBr, d. h. 0,18202 Grm. Br = 88,70 %.
2. 0,2818 Grm. Substanz gaben 0,5886 Grm. AgBr, d. h. 0,25046 Grm. Br = 88,87 %.

Die berechnete Menge ist 88,88 %.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Zahlenwerthe:

$$d_0^{0} = 2{,}690$$
$$d_0^{18} = 2{,}652.$$

In einer Kältemischung bleibt Allylentetrabromid flüssig. Unterwirft man diese Verbindung der Destillation bei gewöhnlichem Druck, so bemerkt man dieselben Erscheinungen wie bei der Destillation des Allentetrabromids. Jedoch unterscheiden sich beide Verbindungen scharf dadurch, dass Allylentetrabromid bei der Einwirkung des Zinkstaubes das gewöhnliche Allylen giebt, das sich leicht durch die charakteristischen Fällungen in ammoniakalischen Lösungen des Kupferchlorürs und salpetersauren Silbers als solches constatiren lässt, das Allentetrabromid aber giebt unter denselben Umständen Allen, welches keine der oben erwähnten Niederschläge hervorzurufen im Stande ist, und die Eigenschaft besitzt, sich mit Brom wieder zu kampherartig riechender Flüssigkeit zu verbinden. Nachdem durch obige Vorversuche festgestellt war, dass das nach unserer Methode dargestellte Allen keine nennenswerthen Beimischungen fremder Gase enthielt, wurde in demselben die Bestimmung des Verhältnisses des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ausgeführt. Das Gas wurde aus dem Gasometer, ohne weiterer Reinigung unterworfen zu werden, durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre in das Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd geleitet.

1. Das Gas des aus Tribromhydrin bereiteten $C_3H_4Br_2$ (das dazu verwendete Tribromhydrin wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Allylbromid) ergab:

0,1208 Grm. H_2O = 0,01342 Grm. H,
0,3878 Grm. CO_2 = 0,10576 Grm. C.

Daraus berechnet sich für C_3 4,5 H.

2. Das Gas des aus Tribromhydrin bereiteten $C_3H_4Br_2$ (das hierzu verwendete Tribromhydrin wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid) ergab:

0,1654 Grm. H_2O = 0,01837 Grm. H
und 0,5402 Grm. CO_2 = 0,14732 Grm. C.

Daraus berechnet sich für C_3 4,4 H.

Das Gas ist, wie aus obigen Analysen zu schliessen C_3H_4. Es galt schliesslich festzustellen, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff in Wirklichkeit Allen sei, d. h. seiner Constitution nach Dimethylenmethan $CH_2:C:CH_2$, wozu

wir uns der Einwirkung des Natriums auf das Allen bedienten. Die Arbeiten von Faworsky[1]) haben gezeigt, dass die Homologen des Allens beim Erhitzen mit Natrium in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe verwandelt werden. Das zu dieser Reaction bestimmte Rohr, welches an einem Ende rund zugeschmolzen, am anderen ausgezogen war, wurde mit 1,5 Grm. Natrium und 20 Ccm. wasserfreiem Aether beschickt. Als nach mehrstündigem Stehen keine Wasserstoffentwicklung zu bemerken war, wurde nach sorgfältiger Abkühlung in den Aether das aus 7 Grm. des $C_3H_4Br_2$ dargestellte Allen geleitet. Das Gas wurde fast völlig vom Aether absorbirt. Nachdem das Rohr zugeschmolzen war, fand bei Zimmertemperatur fast keine Einwirkung des Allens auf Natrium statt. In dieser Beziehung unterscheidet es sich vom Allylen, welches nach Angaben von Lagermark leicht ohne Erwärmen auf Natrium in Aetherlösung einwirkt. In vorliegendem Falle war es erforderlich, sich einer erhöhten Temperatur zu bedienen. Die Reaction wurde für beendet erachtet, nachdem das Rohr auf 100° während 24 Stunden erwärmt war. Fast alles Natrium wurde in dieser Zeit in eine weisse, pulverige Masse verwandelt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Nach Entfernung der Hauptmasse des Aethers durch Abgiessen vom Niederschlage wurde letzterer durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrom getrocknet. Die im Rohr verbleibende weisse, pulverige Masse wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser zersetzt. Das entweichende Gas gab sogleich die für das Allylen charakteristischen Fällungen in ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür und salpetersaurem Silber. In Anbetracht der entsprechenden Angaben von Faworsky beweist dieser Versuch, dass das von uns erhaltene Allen wirklich die Constitution des Dimethylenmethans $CH_2:C:CH_2$ hat.

Zu Schwefelsäure verhält sich Allen wie folgt. Wenn man concentrirte Schwefelsäure nimmt, so wird das Gas von dieser sehr gut absorbirt. Dabei wird Wärme frei, und die

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

Schwefelsäure färbt sich zuerst gelb und dann braun. Verdünnt man die Schwefelsäure unmittelbar nach Beendigung des Versuchs mit dem gleichen Volum Wasser und unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so scheidet Pottasche aus den ersten Portionen des Destillats eine aufschwimmende Schicht aus mit einem an Aceton erinnernden Geruch. Der Siedepunkt des getrockneten Produktes und sein Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron liessen keinen Zweifel übrig, dass wir Aceton unter Händen hatten. Obgleich unter entsprechenden Bedingungen man aus Allylen auch Aceton erhält, kann nach den festgestellten Unterschieden zwischen Allen und Allylen die Bildung des Acetons aus beiden Verbindungen nur dadurch erklärt werden, dass man annimmt, dass das Allen nichts anderes, als Dimethylenmethan ist. In diesem Falle wird die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $CH_2:C:CH_2 + 2H_2SO_4 = CH_3C(HSO_4)_2CH_3$,
2. $CH_3.C(HSO_4)_2.CH_3 + H_2O = CH_3COCH_3 + 2H_2SO_4$.

Aus den obigen Mittheilungen geht hervor, dass das zur Darstellung des Allens benutzte zweifach gebromte Propylen folgende Constitution hat: $CH_2Br:CBr:CH_2$, folglich das Allentetrabromid die Constitution $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$ besitzt. Dieselbe Constitution muss gleichfalls das Produkt der Bromaddition zum zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther besitzen. In der That haben unsere Versuche gezeigt, dass dieser Körper in seinen Eigenschaften mit Allentetrabromid identisch ist, und gleich dem letzteren durch Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol Allen giebt.

Die weiteren Versuche werden zeigen, ob es möglich ist, aus $CH_2Br—CH=CHBr$ bei Einwirkung des Zinkstaubs und Alkohols zu dem Allylen mit geschlossener Kette zu gelangen.

Moscau, August 1888, Landwirthschaftl. Akademie zu Petrowskoje Kasumowskoje.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XI. Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze;

von

Ad. Claus und O. Putensen.

Ueber die Zusammensetzung der amethyst- oder pfirsichblüth-rothen Krystalle, deren Darstellung mittelst ammoniakalischer Kupferoxydlösung man als gebräuchlichste Reaction zum Nachweis der Cyanursäure anzuwenden pflegt, lauten die Angaben verschieden, und es musste immerhin als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass diese Niederschläge überhaupt eine bestimmte, constante Zusammensetzung nicht haben. — Um der Entscheidung dieser Frage näher zu treten, wurde eine Versuchsreihe in der Weise angestellt, dass Cyanursäure und schwefelsaures Kupferoxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter Zusatz verschieschiedener Mengen Ammoniak in siedend heisser Lösung zusammengegossen wurden, die Lösungen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Salze analysirt wurden.

Bei einer ersten Reihe von Versuchen wurde nur so viel Ammoniak genommen, als nöthig ist, um den durch Versetzen von reinem schwefelsauren Kupfer mit Ammoniak entstandenen grünblauen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Die Cyanursäure wurde ebenfalls nur mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so dass die Lösung nur schwach danach roch.

Die Verhältnisse waren in einer Reihe von 12 Versuchen folgende:

Versuch	1.	Auf	1	Grm.	Cyanursäure	wurde	1	Grm.	$CuSO_4$	genommen.
„	2.	„	1	„	„	„	2	„	„	„
„	3.	„	1	„	„	„	3	„		„
„	4.	„	1	„	„	„	4	„		„
„	5.	„	1	„	„	„	5	„	„	„
„	6.	„	1	„	„	„	6	„	„	„

Versuch 7. Auf 2 Grm. Cyanursäure wurde 1 Grm. $CuSO_4$ genommen.
„ 8. „ 3 „ „ „ 1 „ „ „
„ 9. „ 4 „ „ „ 1 „ „ „
„ 10. „ 5 „ „ „ 1 „ „ „
„ 11. „ 6 „ „ „ 1 „ „ „
„ 12. „ 7 „ „ „ 1 „ „ „

Theilweise, namentlich bei den letzten Versuchen war ausser dem gebildeten Kupferammoniakdoppelsalz auch noch Cyanursäure mit niedergefallen und musste versucht werden, das Salz davon zu befreien. Ein Versuch, die Cyanursäure durch Kochen mit Wasser zu entfernen, misslang, da das Kupfer-Ammoniaksalz (beim Kochen) erst eine schmutzig grau-blaue und endlich eine grüne Färbung annimmt und zum Schluss braunschwarz wird. In der Lösung kann Cyanursäure mit Hülfe von salpetersaurem Silber und Ammoniak nachgewiesen werden, während eine Untersuchung der Rückstandes ergab, dass derselbe aus Kupferoxyd besteht; es musste also das Salz durch das lang anhaltende Kochen eine vollständige Zersetzung erlitten haben, und so war auf diese Weise demnach nichts zu erreichen.

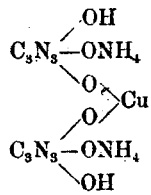
Nun wurde der Versuch angestellt, ob das Kupferammoniaksalz etwa in Alkohol löslich sei. Eine kleine Probe wurde lebhaft mit Alkohol gekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat auf einem Uhrgläschen abgedampft: es hinterblieb kein Rückstand. Es gab somit dies Verhalten einen Weg an, die Verunreinigung durch Cyanursäure zu entfernen, und zwar wurden die durch zugleich auskrystallisirte Cyanursäure verunreinigten Salze mit Alkohol lange am Rückflusskühler gekocht, dann schnell filtrirt und mit heissem Alkohol bis zur vollständigen Entfernung der Cyanursäure ausgewaschen. Dann wurden die Salze auf Thonplatten getrocknet und analysirt.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind die folgenden:

	C	H	N	Cu	O
Versuch 1.	20,63	3,05	31,61	17,67	—
„ 2.	20,74	3,09	—	17,80	—
3.	—	—	32,02	17,75	—
4.	—	—	31,88	17,74	—
5.	—	—	31,89	17,77	—

	C	H	N	Cu	O
Versuch 6.	—	—	32,06	17,76	—
„ 7.	20,82	3,01	32,08	17,95	—
„ 8.	—	—	31,64	18,04	—
„ 9.	—	—	32,15	17,64	—
„ 10.	—	—	31,43	17,97	—
„ 11.	—	—	31,94	18,04	—
„ 12.	—	—	32,12	18,09	—

und es ist damit der Beweis geliefert, dass immer dasselbe Salz entstanden ist, dessen Zusammensetzung der Formel: $Cu.(C_3N_3O_3H_2)_2 + 2NH_3$, oder aufgelöst:



entspricht, welche berechnen lässt:

C	=	20,40 %
H	=	2,83 „
N	=	31,73 „
Cu	=	17,85 „
O	=	27,19 „
		100,00 % .

Auffallender Weise ist genau diese Zusammensetzung von Wiedemann (Ann. Chem. 68, 324) für ein Salz angegeben, das er als in braunen glänzenden Blättern gefällt beschreibt.

Es wurde nun eine zweite Reihe von Versuchen angestellt, die den Zweck hatten, zu untersuchen, ob nicht Salze mit einem grösseren Ammoniakgehalt, als die bisher dargestellten, zu erhalten seien. Zugleich wurden wieder die verschiedensten Verhältnisse in den Mengen Cyanursäure und Kupfersulfat angewendet. Sonst wurde genau so wie bei den früheren Versuchen verfahren, nur eine grössere Menge Ammoniak hinzugefügt.

Die Verhältnisse, die angewendet wurden, waren folgende:

Versuch	1.	Auf	1	Grm.	Cyanursäure	1	Grm.	Kupfersulfat;
„	2.	„	1	„	„	3	„	„
„	3.	„	1	„	„	5	„	„
„	4.	„	2	„	„	1	„	„
„	5.	„	4	„	„	1	„	„
„	6.	„	6	„	„	1	„	„

Die bei diesen Versuchen auskrystallisirenden Salze waren von den vorhergehenden etwas unterschieden durch die etwas dunklere Nüance ihrer Farbe, doch trat beim Zerreiben immer wieder die pfirsichblüthrothe Färbung ein. Auch hier mussten namentlich die bei den letzten Versuchen erhaltenen Kupferammoniaksalze von der zu gleicher Zeit auskrystallisirten Cyanursäure durch längeres Kochen mit Alkohol befreit werden.

Die Analysen der einzelnen Präparate hatten folgende Resultate, die wieder sämmtlich zu der oben gegebenen Formel führen:

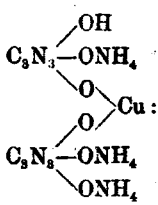
		C	H	N	Cu	O
Versuch	1.	—	—	31,51	17,76	—
„	2.	—	—	31,93	17,57	—
„	3.	—	—	31,98	18,11	—
„	4.	—	—	32,04	18,05	—
„	5.	—	—	32,03	18,06	—
„	6.	—	—	32,10	17,79	—

Die ganze Reihe der 18 Versuche, bei denen in den verschiedensten Verhältnissen Cyanursäure, Kupfersulfat und Ammoniak aufeinander zur Einwirkung gebracht wurden, ergeben, dass unter allen Umständen nur das eine Salz auskrystallisirt, resp. sofort krystallinisch ausfällt, dem die Zusammensetzung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ zukommt. Die Veränderlichkeit in der Nüance der Farbe hängt nur davon ab, ob die Lösungen concentrirt sind, das Salz also sofort ausfällt, oder ob die Lösungen verdünnter sind, was bewirkt, dass das Salz sich erst nach einigen Stunden in derberen Krystallen ausscheidet, die mehr violette Färbung haben, aber beim Zerreiben ebenfalls wieder die pfirsichblüthrothe Färbung zeigen.

Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf das pfirsichblüthrothe Salz.

Um zu versuchen, ob nicht ein ammoniakreicheres Kupferdoppelsalz erhalten werden kann, wurde folgender Versuch angestellt:

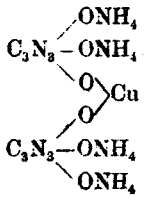
Es wurde eines der bei den ersten Versuchen erhaltenen reinen Salze genommen, in einer Kochflasche mit einem grossen Ueberschusse von verdünntem Ammoniak übergossen und nun gekocht. Ohne einen Rückstand zu hinterlassen, löste sich das violette Salz vollkommen bei längerem Erhitzen auf. Das Kochen wurde nun unterbrochen und die klare Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen krystallisirte aus der Lösung ein violettes Salz in kleinen Nadeln aus, die warzenförmig an einem Ende zusammenhingen. Sie waren etwas dunkler gefärbt, als das ursprüngliche Salz: und in der Lösung war offenbar kein Kupfer mehr enthalten, denn sie war vollkommen farblos geworden. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. — Ihre analytische Untersuchung führte zu der Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Cu = 17,00 %	17,08 %	16,89 %	—	—
C = 19,45 „	—	—	19,58 %	—
H = 3,51 „	—	—	3,97 „	—
N = 34,09 „	—	—	—	34,14 %
O = 25,95 „	—	—	—	—

Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf das pfirsichblüthrothe Salz.

Da der Gedanke nahe lag, dass auch noch das Salz von der Zusammensetzung:



erhalten werden könnte, wurde eine neue Probe des Salzes $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ in einem Kolben mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Sofort schon in der Kälte wandelte sich das pfirsichblüthrothe Pulver in ein schön tief blaues Pulver um, und die entstehende Lösung war ebenfalls schön blau gefärbt. Der blaue Körper wurde abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet. Als er längere Zeit der Luft ausgesetzt war, dunstete er stark Ammoniak aus und ging nach und nach scheinbar wieder in den violetten Körper über. Aus dem Filtrat schied sich ebenfalls wieder, nachdem das Ammoniak abgedunstet war, die violette Verbindung aus.

Es wurde nun eine neue Probe angesetzt: Nach dem Uebergiessen mit Ammoniak wurde der Niederschlag etwas stehen gelassen, dann abfiltrirt, schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, in ein Röhrchen gefüllt und verschlossen. Nur auf diese Weise war es möglich, die Verbindung vor der Zersetzung zu bewahren, was sich daran erkennen liess, dass sie ihre tiefe blaue Farbe unverändert beibehielt.

Weil nun dieses Salz so stark Ammoniak ausdunstet und sich verändert, setzte es der Analyse ziemliche Hindernisse in den Weg und deshalb wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen. Dasselbe bestand darin, dass ein reines, vollkommen trocknes Röhrchen mit Stöpsel gewogen, dann mit dem frischbereiteten und gehörig getrockneten Salze gefüllt, verstöpselt und wieder gewogen wurde. Nun wurde unter einen nicht allzu grossen Exsiccator ein Schälchen gestellt, das 10 Ccm. titrirter Schwefelsäure enthielt, das Röhrchen, nachdem der Verschluss gelöst war, daneben gelegt und der Exsiccator fest verschlossen. Nach 5—6 tägigem Stehen wurde derselbe wieder geöffnet, da man annehmen durfte, dass nun alles von dem Körper ausgedunstete

Ammoniak von der Schwefelsäure aufgenommen und gebunden wäre, und die Schwefelsäure zurücktitrirt: dabei ergab sich, dass das dunkelblaue Salz bei dem Uebergang in die violette Verbindung abgegeben hatte:

$$3{,}89\,\%\ NH_3.$$

Die gebliebene violette Verbindung selbst ergab sich bei der Analyse als entsprechend der Formel:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu + 3NH_3.$$

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu = 17,00 %	17,16 %	—	—
C = 19,45 „	—	19,33 %	—
H = 3,51 „	—	3,51 „	—
N = 34,09 „	—	—	34,23 %
O = 25,95 „	—	—	—

Da eben dieses Salz mit drei Mol. Ammoniak von dem mit vier Ammoniak um genau 3,79 % NH_3 in seiner Zusammensetzung differirt, so beweisen die angegebenen analytischen Befunde auf das schlagendste, dass das tiefblaue Salz in der That die gesuchte Verbindung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2 . Cu,\ 4NH_3\ ^1)$$

ist. — Dieselbe ist aber sehr wenig beständig, verliert an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur 3,97 % H_3N, entsprechend 1 Mol. H_3N, und geht in das beständige Salz $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu,\ 3H_3N$ über.

Nach den günstigen Resultaten, welche die Darstellung der drei beschriebenen Ammoniakkupfersalze ergeben hatte, legte sich der Gedanke nahe, ob nicht auch die Verbindung mit $1\,H_3N$, also:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu,\ H_3N,$$

und dann das cyanursaure Kupfer der Zusammensetzung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$$

erhalten werden könnte. Die früher in dieser Richtung

---

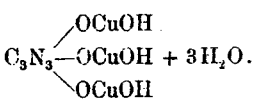
[1]) Vergl. Wiedemann, Ann. Chem. 68, 324.

gemachten Versuche hatten zu keinem Resultat geführt, namentlich war ein cyanursaures Kupfer entsprechend dieser Formel noch nicht dargestellt.

Wenn bei den früheren Versuchen das cyanursaure Kupferoxydammoniak von zugleich ausgefallener Cyanursäure durch Kochen mit Wasser befreit werden sollte, hatten wir beobachtet, dass die anfangs violette Färbung bald in eine blaugraue, dann in eine grüne und schliesslich in eine braunschwarze übergeht, während Ammoniak entweicht und im Filtrat Cyanursäure nachzuweisen ist. Vielleicht konnte dieses Verhalten ein Mittel an die Hand geben, cyanursaures Kupferoxydammoniak mit $1H_3N$ oder aber cyanursaures Kupfer zu erhalten.

Um den Versuch anzustellen, wurden einige Gramm der Verbindung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ in einem Kolben längere Zeit mit Wasser gekocht und beobachtet, ob die entstehenden Produkte von gleichem Aussehen seien. Bei den nun auftretenden blauen bis grauen Farbentönen war homogene Färbung durch die ganze Masse nicht zu erkennen, erst als der Niederschlag grün wurde, trat diese Färbung sehr schön und in der ganzen Masse des Präparates ein. Das Kochen wurde nun unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Während des Kochens konnte deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden.

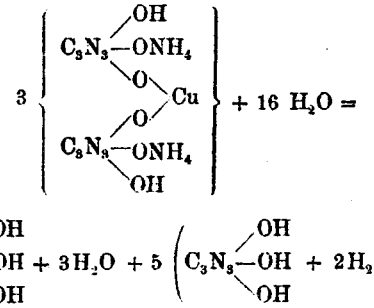
Die Analysen ergaben diese grüne Verbindung — die Farbe ist nicht ganz rein grün, sondern hat einen deutlichen Blaustich — als ein basisches cyanursaures Kupfer von der Zusammensetzung:



$$C_3N_3(OCuOH)_3 + 3H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu = 45,00 %	45,03 %	—	—
C = 8,57 „	—	8,75 %	—
H = 2,14 „	—	2,11 „	—
N = 10,00 „	—	—	10,43 %
O = 34,29 „	—	—	—

Die Zersetzung ist demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

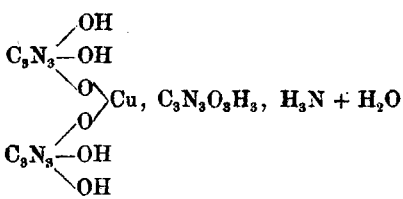


Das entweichende Ammoniak konnte, wie oben bemerkt, direct deutlich nachgewiesen werden, und aus der Lösung, von der das basische Kupfersalz abfiltrirt war, krystallisirte Cyanursäure in reichlicher Menge aus.

Dasselbe basische Salz wird auch erhalten, wenn frisch gefälltes Kupferoxydhydrat, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, in eine kochende Lösung von Cyanursäure vorsichtig eingetragen wird. Beim Eintröpfeln beobachtet man deutlich, wie sich die blaugrüne Farbe des Kupferhydroxyds in eine entschieden grüne umändert, und der erhaltene Niederschlag ergab bei der Analyse:

45,39 % Cu.

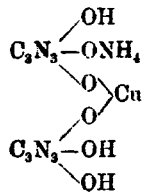
Auch der Versuch, durch Kochen einer heissen Cyanursäurelösung mit frisch gefälltem Kupfercarbonat das einfache Kupfersalz darzustellen, führte nicht zum Ziel. Bei einem derartigen Versuch, bei dem eine ammoniakhaltige Atmosphäre mitspielte, wurde ein bläuliches Salz erhalten, dem nach der Analyse die Formel:



zukommt.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Cu = 13,04 %	13,36 %	13,09 %	—	—
C = 22,36 „	—	—	22,41 %	—
H = 2,49 „	—	—	2,91 „	—
N = 28,99 „	—	—	—	29,07 %
O = 33,12 „	—	—	—	—

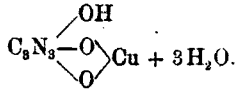
Für die Darstellung des doppeltsauren cyanursauren Kupfers, aus dem dann durch Hinzubringen von 1 Mol. Ammoniak die Gewinnung des Salzes:



angestrebt werden sollte, wurde nun das „primäre Natriumsalz" dargestellt und mit der berechneten Menge Kupfersulfat zur Umsetzung gebracht. Es entstand dabei auch sofort ein graublauer Niederschlag; doch war die Umsetzung evident keine einfache, denn die Lösung blieb stark blau gefärbt und, während bei der geringsten Erwärmung sofort grünes basisches Salz ausfiel, schieden sich beim Stehen andere blaue Verbindungen in feinen Krystallisationen aus. Die graublaue, ganz charakteristisch gefärbte Ausscheidung erwies sich bei der Analyse als das

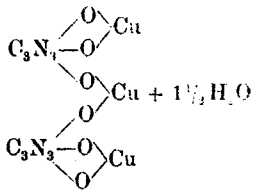
einfachsaure cyanursaure Kupfer

der Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 22,13 %	22,58 %	—	—	—
Cu = 25,82 „	—	26,02 %	—	—
C = 14,75 „	—	—	14,47 %	—
H = 2,87 „	—	—	2,78 „	—
N = 17,22 „	—	—	—	17,29 %
O = 39,34 „	—	—	—	—

Schliesslich ist es uns auch gelungen, das neutrale cyanursaure Kupfer der Formel:



darzustellen, und zwar ist uns dieses gelungen durch doppelte Umsetzung eines gleich weiter unten zu beschreibenden übersauren Magnesiumsalzes mit Kupfersulfat.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden cyanursaure Magnesia und schwefelsaures Kupfer je in Wasser gelöst, die Lösungen erkalten gelassen, um die eventuelle Bildung von basischem Salz zu vermeiden, und nun in einem grossen Becherglas in ziemlich verdünnten Lösungen zusammengebracht. Sofort fiel in reichlicher Menge ein grüner Niederschlag aus, der sofort abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus dem Filtrat schieden sich nach einiger Zeit feine, lichtblaue, atlasglänzende Nädelchen in sehr geringer Menge aus, die ebenfalls abfiltrirt wurden.

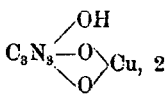
Als das Filtrat nochmals stehen gelassen wurde, begann abermals eine Krystallisation, diesmal von kleinen, tiefblauen, unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildet erscheinenden Kryställchen, aber in sehr geringer Menge, so gering, dass sowohl die letztere als auch die vorhergehende Ausscheidung nicht genügte, um eine Analyse verzunehmen, trotzdem 20 Grm. cyanursaure Magnesia in Anwendung gekommen waren.

Nach dieser Ausscheidung begann nochmals eine solche von farblosen, ziemlich durchsichtigen Krystallen, die, wie sich bei der qualitativen Untersuchung herausstellte, nur aus Cyanursäure bestanden. In der Lösung konnte zum Schluss noch schwefelsaure Magnesia nachgewiesen werden. Von allen diesen Ausscheidungen erfolgte nur die erste, wie schon bemerkt, in reichlicher Menge, so dass nur von dieser

eine Analyse gemacht werden konnte. Dieselbe führte zu der oben gegebenen Formel.

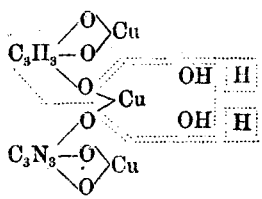
Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	= 16,32 %	15,89 %	—	—	—
H	= 0,64 „	0,94 „	—	—	—
N	= 17,95 „	—	18,32 %	—	—
Cu	= 40,38 „	—	—	39,59 %	—
O	= 24,71 „	—	—	—	—
H_2O	= 5,74 % ($1\frac{1}{2}$ Mol.)	—	—	—	5,53 %

Bringt man mit diesem grünen, neutralen Salz ziemlich concentrirtes Ammoniak zusammen, so geht sofort die rein grüne Farbe der Verbindung in eine tief violette über, während die Lösung eine tief blaue Farbe annimmt. Das violette Salz wurde sofort filtrirt und auf Thonplatten getrocknet. Es giebt nicht Ammoniak ab und verändert sich überhaupt nicht an der Luft. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu = 28,13 %	28,10 %	—	—
C = 16,07 „	—	15,99 %	—
H = 3,12 „	—	3,23 „	—
N = 31,25 „	—	—	31,41 %
O = 21,43 „	—	—	—

Es ist demnach durch die Behandlung mit Ammoniak eine wesentliche Veränderung mit dem ursprünglichen Salz vor sich gegangen, und zwar muss die Reaction wohl in folgender Weise erfolgt sein:

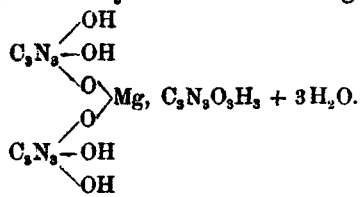


$$+ x NH_3 =$$

$$2\left(C_3N_3O_2(OH)Cu,\ 2H_3N\right) + Cu(OH)_2,\ (x\text{-}4)NH_3.$$

Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass in der blauen Lösung, die beim Uebergiessen mit Ammoniak erhalten wurde, keine Cyanursäure nachzuweisen ist, sondern dass dieselbe nur Kupfer, und zwar als Kupferoxydammoniak enthält.

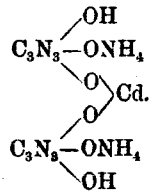
Uebersaures cyanursaures Magnesium:



Dieses Salz wurde erhalten, als zur Darstellung des primären Magnesiumsalzes Magnesiumcarbonat in eine kochende Cyanursäurelösung eingetragen wurde. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die Verbindung in kleinen, feinen, farblosen Nädelchen aus.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,66 % (3 Mol.)	11,49 %
Mg[1]) = 5,86 „	5,84 „

Cyanursaures Cadmiumoxydammoniak:

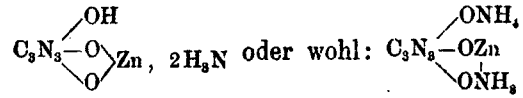


Dies der pfirsichblüthrothen Kupferverbindung entsprechende Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Cadmiumsulfat in überschüssigem Ammoniak in eine heisse Lösung von Cyanursäure in Ammoniak einträgt. Nach einiger Zeit erfolgt die Ausscheidung des fein krystallinischen, farblosen Salzes; dasselbe ist wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
N = 27,86 %	28 %.

[1]) Für das entwässerte Salz.

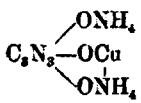
Cyanursaures Zinkammoniumammoniak:



Bringt man eine ammoniakalische Zinksulfatlösung mit einer heissen Lösung von Cyanursäure in Ammoniak zusammen, so krystallisirt nach einiger Zeit das Salz in weissen, schönen glänzenden Krystallen heraus.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Zn = 28,76 %	28,63 %	—	—
C = 15,93 „	—	16,02 %	—
H = 3,09 „	—	3,52 „	—
N = 30,98 „	—	—	31,05 %
O = 21,24 „	—	—	—

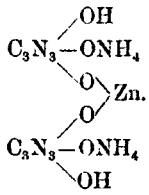
Es ist dieses Salz unzweifelhaft analog dem S. 219 beschriebenen, violetten Kupferdoppelsalz, das durch Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale cyanursaure Kupfer entsteht, und dem unzweifelhaft wohl auch die Constitution eines Cuprammoniumammoniaksalzes der Formel:



zuzuschreiben ist.

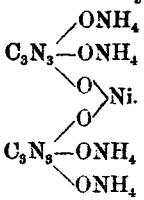
In den Mutterlaugen, aus denen das vorstehend beschriebene Salz auskrystallisirt war, war noch ziemlich viel Zink enthalten, so dass nochmals Cyanursäure, mit Ammoniak neutralisirt, hinzugefügt wurde, und zwar in ziemlicher Menge. Sofort entstand eine feine krystallinische Auscheidung in weissen, feinen Fädchen, die ein ganz anderes Aussehen haben, als die zuerst erhaltenen Krystalle. Dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und analysirt. Beim Trocknen zeigte sich, dass kein Krystallwasser vorhanden war.

Diese Verbindung ist das dem pfirsichblüthfarbigen Kupferammoniaksalz entsprechende Doppelsalz der Formel:



Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Zn = 18,31 %	18,23 %	—	—
C = 20,28 „	—	20,26 %	—
H = 2,82 „	—	2,94 „	—
N = 31,55 „	—	—	31,69 %
O = 27,04 „	—	—	—

Cyanursaures Nickeloxydulammoniak:

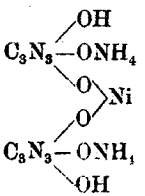


Wenn man in der gewöhnlichen Weise eine Lösung von Nickelsulfat in Ammoniak mit cyanursaurem Ammoniak heiss zusammenbringt und dann kalt stehen lässt, dann scheidet sich nach einigen Tagen ein Haufwerk von grünblauen Nadeln, die meist zu Warzenformen gruppirt sind, aus. Wird dieses Salz auf 100° erhitzt, so erleidet es Zersetzung: indem es Ammoniak abgiebt, verwandelt es sich in ein rosarothes Pulver.

Eine quantitative Bestimmung des bei 100° sich entwickelnden Ammoniaks liess dessen Menge zu

8,7 % NH_3 finden.

Das erhaltene, rosarothe Salz wurde nun analysirt und ergab dabei die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Ni = 16,86 %	15,55 %	—
C = 20,64 „	20,51 „	—
H = 2,87 „	3,14 „	—
N = 32,11 „	—	32,34 %
O = 27,52 „	—	—

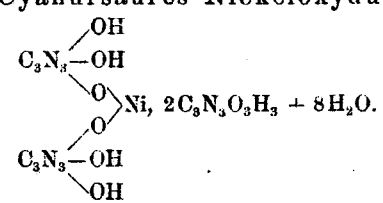
Wenn das Nickeloxydulammoniaksalz mit 4 Mol. Ammoniak 2 NH_3 abgiebt und in das Rosasalz übergeht, so berechnet sich für diese Zerlegung ein Verlust von

8,88 % NH_3.

Durch die oben angeführte Ammoniakbestimmung ist also die Zusammensetzung des grünblauen Salzes mit aller Sicherheit festgestellt.

Die folgenden Salze der Cyanursäure mit Nickel, Kobalt und Mangan wurden mit den frisch gefällten kohlensauren Salzen durch Kochen mit kochenden Lösungen von Cyanursäure unter möglichst den gleichen Umständen dargestellt, so dass die Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Salze sicher nicht verschiedenen Bedingungen, unter denen ihre Bildung stattgefunden hat, zuzuschreiben ist.

Cyanursaures Nickeloxydul:



$Ni, 2C_3N_3O_3H_3 + 8H_2O$.

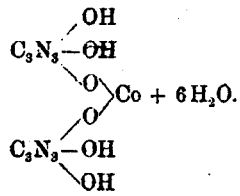
Schöne, zart hellgrüne, glänzende Krystallblättchen, die bei 100° ihr Krystallwasser vollkommen verlieren.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 20,09 %	20,27 %.

Das entwässerte Salz gab bei den Analysen folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Ni = 10,26 %	9,90 %	—	—
C = 25,14 „	25,13 „	—	—
H = 1,75 „	1,97 „	—	—
N = 29,33 „	—	29,52 %	—
O = 33,52 „	—	—	—

Cyanursaures Cobaltoxydul:



Trägt man Cobaltcarbonat in der Siedehitze in eine Lösung von Cyanursäure ein, so entsteht eine graublau gefärbte Ausscheidung, die evident von unverändertem Carbonat verunreinigt ist und auch von diesem nicht getrennt werden kann. Es wurde daher bei einem neuen Versuch in der Weise vorgegangen, dass die Cyanursäure in Wasser gelöst, dann die Lösung abgekühlt wurde, bis sie nur noch lauwarm war, und erst jetzt das basisch kohlensaure Kobalt hinzugefügt wurde. Es entstand beim Umschütteln ein Aufbrausen, von entweichender Kohlensäure herrührend, und die Lösung wurde rosaroth gefärbt. Als die Entwicklung von Kohlensäure aufhörte, wurde auch mit dem Eintragen von kohlensaurem Salz aufgehört, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen war das cyanursaure Kobalt in schön rothen Blättchen ausgeschieden, die abfiltrirt und getrocknet wurden.

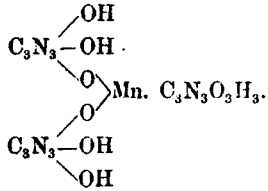
Beim Erhitzen auf 100° verlieren diese Krystalle ihr Wasser und verwandeln dabei ihre rothe Farbe in ein tief dunkles Blau.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 25,54 %	25,88 %.

Das entwässerte Salz lieferte folgende Zahlen bei den Analysen:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Co = 18,68 %	—	—	—
C = 22 87 „	—	22,76 %	—
H = 1,27 „	—	1,34 „	—
N = 26,69 „	—	—	26,87 %
O = 30,49 „	—	—	—

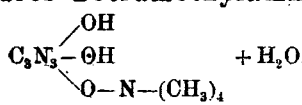
Cyanursaures Manganoxydul:



Dieses übersaure Salz wurde durch Eintragen von Mangancarbonat in die kochend heisse Lösung der Cyanursäure dargestellt. Es bildet eine fast farblose, undeutlich krystallinische Ausscheidung, die kein Krystallwasser enthält.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Mn = 12,50 %	12,18 %	—	—
C = 24,54 „	—	24,42 %	—
H = 1,59 „	—	1,62 „	—
N = 28,64 „	—	—	28,68 %
O = 32,73 „	—	—	—

Cyanursaures Tetramethylammoniumoxyd:



Um die drei verschiedenen Salze der Cyanursäure mit diesem quaternären Ammoniumoxyd darzustellen, wurde eine wässrige Lösung der Base durch Zersetzung des Jodids mit Silberoxyd dargestellt und titrirt. Cyanursäure und Ammoniumoxydlösung wurden dann in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt, und die etwas eingeengten Mischungen zum Krystallisiren über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. In allen drei Fällen krystallisirte nach einigen Tagen dasselbe Salz in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Säulen heraus, während das überschüssig — d. h. mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Cyanursäure — zugesetzte Tetramethylammoniumhydroxyd sich unverändert in den letzten Mutterlaugen vorfand. Die Krystalle verlieren ihren Wassergehalt beim Stehen über Schwefelsäure und werden dabei vollkommen undurchsichtig.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 8,18 %	8,47 %	8,08 %	8,14 %	8,07 %.

Beim Erhitzen entwickelt das Salz den Geruch nach Trimethylamin. Die Verbrennungen des entwässerten Salzes ergaben für die unter Anwendung verschiedener Menge Base erhaltenen Präparate die folgenden Resultate:

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 41,59 %	41,42 %	41,56 %	41,59 %	41,79 %
H = 6,93 „	7,21 „	7,18 „	7,18 „	7,07 „
N = 27,72 „	27,88 „	—	—	—

Cyanursaures Chinolin: $C_3N_3O_3H_3 \cdot (C_9H_7N)_3$.

Chinolin löst sich in wässriger Cyanursäurelösung auf, beim Eindampfen dieser Lösung verflüchtigt sich aber die Base vollständig wieder, und schliesslich krystallisirt reine Cyanursäure aus. — Das Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung erhielten wir dadurch, dass Cyanursäure und Chinolin — letzteres im Ueberschuss — in verdünntem Alkohol und ebenso cyanursaures Natron[1]) in verdünntem Alkohol gelöst, beide Lösungen gemischt und nun unter den Exsiccator in den luftverdünnten Raum gebracht wurden. Nach längerer Zeit scheidet sich dann das Salz in farblosen Krystallen aus, die sich beim Erhitzen leicht entzünden und mit stark russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 69,77 %	69,75 %	—
H = 4,65 „	4,80 „	—
N = 16,28 „	—	16,33 %
O = 9,30 „	—	—

[1]) Das Natronsalz war zugesetzt in der Voraussetzung, dass vielleicht ein Chinolinnatrondoppelsalz entstehen könnte. — Ob das Natriumsalz überhaupt für diese Darstellung des cyanursauren Chinolins eine Rolle spielt, das zu entscheiden, werden eben Versuche angestellt.

Die folgenden Salze der Cyanursäure mit den Alkaloïden wurden so dargestellt, dass beide Ingredientien in berechneter Menge in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden.

Cyanursaures Chinin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O$.

Feine weisse Krystalle. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit leuchtender, stark russender Flamme. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 237° (uncorr.). Ziemlich schwer löslich in viel heissem Wasser; leichter in Alkohol.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 26,34 % für 9 Mol.	26,73 %
N	= 11,38 „	11,43 „

Cyanursaures Chinin: $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O$.

Weisses Krystallpulver, erhalten durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von 2 Mol. Cyanursäure und 1 Mol. Chinin. Schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 243° (uncorr.). Leichter löslich in heissem Alkohol, wie in Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 17,79 % (7 Mol.)	17,97 %
N	= 15,82 „	15,99 „

Cyanursaures Cinchonin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O + 4H_2O$.

Kleine, glänzende Kryställchen, die bei 254° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, auch wenig löslich in kochendem Alkohol. Neben der Wasserbestimmung wurde aus dem entwässerten Salz die Base abgeschieden und zur Gewichtsbestimmung gebracht.

Die Formel des wasserfreien Salzes:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	69,50 %	68,88 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
14,55 % (4 Mol.)	14,56 %.

Cyanursaures Cinchonin:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{19}H_{22}N_2O + 10H_2O.$$

Weisse Krystalle, aus alkoholischer Lösung erhalten; schmelzen bei 286° unter Zersetzung. Etwas leichter löslich in Wasser und in Alkohol, als das vorige Salz.

Die Formel verlangt für:

$$C_{19}H_{22}N_2O(C_3N_3O_3H_3)_2.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	53,26 %	53,19 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
24,59 % (10 Mol.)	25,14 %.

Cyanursaures Strychnin:

$$C_3N_3O_3H_3 . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + H_2O.$$

Kleine säulenförmige Krystalle von schwach gelblicher Färbung, aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Schmelzen unter Zersetzung bei 287°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Die Formel verlangt für:

$$C_3N_3O_3H_3(C_{21}H_{20}N_2O_2)_2.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	83,73 %	83,41 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
2,22 % (1 Mol.)	2,33 %.

Cyanursaures Strychnin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$.

Weisse Nadeln, schmelzen unter Zersetzung bei 295° (uncorr.). Etwas löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten sofort wieder auskrystallisirend. Besser löslich in Alkohol.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{20}N_2O_2$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	72,02 %	72,41 %.

Das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
3,76 % (1 Mol.)	3,73 %.

Cyanursaures Narcotin: $C_3N_3O_3H_3.C_{22}H_{23}NO_7 + 1^1/_2H_2O$.

Schöne glänzende Nadeln, sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol; schmelzen gegen 175°.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	76,19 %	76,05 %.

Das nicht entwässerte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
4,74 % ($1^1/_2$ Mol.)	4,58 %.

Cyanursaures Coffeïn: $C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2 + 4H_2O$.

Kleine farblose Krystallsäulchen, leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol; zersetzen sich beim Erhitzen.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
N = 30,34 %	30,53 %.

4 Mol. Krystallwasser entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 18,23 % (4 Mol.)	18,05 %.

Cyanursaures Coffeïn: $(C_3N_3O_3H_3)_2.C_8H_{10}N_4O_2 + 8H_2O$.

Feine weisse Blättchen, durch Krystallisation aus Wasser erhalten. Zersetzen sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Formel:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
N = 30,97 %	31,26 %.

8 Mol. Krystallwasser entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 24,16 % (8 Mol.)	23,52 %.

XII. Ueber (1. 2. 3. 4) Duryl-Methyl-Keton und einige Derivate desselben;

von

Ad. Claus und Ed. Föhlisch.

Das zu dieser Untersuchung nöthige v-Durol haben wir nach der von Claus und Föcking[1]) angegebenen Methode dargestellt. Wir haben dieser Darstellungsweise kaum etwas hinzuzufügen, nur sei erwähnt, dass nach besonderen Versuchen, die wir angestellt haben, das Mengenverhältniss, in welchem die drei Durole neben einander entstehen, von dem Mengenverhältniss der in Reaction gebrachten Reagentien kaum abhängig ist, dass dagegen die Temperatur darauf von Einfluss zu sein scheint. Wir haben für die Synthese meist ganz reines Pseudocumol angewendet und dabei beim Arbeiten während des Sommers nur geringe Mengen von symmetrischem Durol erhalten, während benachbartes Durol in reichlicherer Menge, als es von Föcking gewonnen wurde, entstand, und die hauptsächliche Ausbeute in unsymmetrischem Durol bestand.

In einer Mittheilung aus dem Rostocker Laboratorium hat kürzlich Töhl[2]) hervorgehoben, dass man dort diesen Kohlenwasserstoff als Produkt der Aluminiumchloridreaction bisher nicht habe beobachten können. Das erscheint mir nicht auffallend; wenn aber in der gedachten Mittheilung fortgefahren wird: „jedoch sei aus unseren über die Isolirung des Kohlenwasserstoffs gemachten Angaben ersichtlich(!), dass wir kein v-Durol unter den Händen gehabt hätten", so kann ich mit Hrn. Töhl nicht concurriren, um dieser Behauptung ein Verständniss abzugewinnen. Nicht nur von Hrn. Föhlisch, sondern auch von Hrn. Grave und von Hrn. Bruns sind in meinem Laboratorium grössere Mengen Pseudocumol mittelst der Aluminiumchloridreaction auf die Durole verarbeitet worden, und gerade der Reindarstellung des v-Durols ist besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Bei der

[1]) Ber. **20**, 3097. [2]) Das. **21**, 904.

wiederholten, fractionirten Destillation grösserer Mengen v-Durols hat sich dann gezeigt, dass der von Jacobsen zuerst angegebene und später auch von mir und Föcking bestätigte Siedepunkt von 204° nicht ganz genau ist. Das bei 204° (uncorr.) siedende Präparat enthält nämlich stets geringe Mengen von Hexamethylbenzol, resp. Pentamethylbenzol. Durch wiederholte Fractionirung liess sich nämlich eine von 202°—210° destillirende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fraction isoliren, die so direct den Schmelp. 69° (uncorr.) zeigte, aus der sich aber wieder durch fractionirte Sublimation ein in weissen Blättchen krystallisirendes Produkt vom Schmelzp. 164° (uncorr.), also offenbar Hexamethylbenzol, abscheiden liess. Es geht aus dieser Beobachtung hervor, dass aus dem Pseudocumol bei der Einwirkung von Jodmethyl und Aluminiumchlorid neben Tetramethyl- auch Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol gebildet wird.

Der richtige Siedepunkt des v-Durols dürfte nach unseren Beobachtungen bei 199°—200° (uncorr.) liegen; den Schmelzpunkt desselben Präparates fanden wir bei —4°.

v-Duryl-Methyl-Keton: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{CO} . CH_3$, wurde nach der früher[1]) beschriebenen Methode dargestellt.

Die Ausbeuten sind sehr gut und betragen 80%—90% des in Reaction gebrachten Durols. Das durch wiederholte Destillation gereinigte Keton bildet ein braun gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel von angenehm aromatischem Geruch, mit dem Siedep. 258°—260° (uncorr.). In Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Gefunden:	Berechnet:
C = 81,48 %	81,80 %
H = 9,05 „	9,10 „

Die Dampfdichtebestimmung ergab: 6,14 (auf Luft bezogen); berechnet: 6,095.

Das Phenylhydrazinderivat bildet farblose Blättchen, deren Schmelzp. zu 129° (uncorr.) bestimmt wurde.

Durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte kann auch dieses Keton zu der entsprechenden Glyoxylsäure oxydirt werden.

[1]) Ber. 20, 3098.

v-Durylglyoxylsäure, (2. 3. 4. 5) Tetramethylbenzoylameisensäure: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{CO} . COOH$, bildet ein schwach gelbgefärbtes, zähflüssiges Oel, in kaltem Wasser nur wenig, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. löslich. Sie wird weder beim Abkühlen auf niedere Temperatur noch bei langem Stehen im Exsiccator fest. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet sie Zersetzung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,9 %	70,05 %
H = 6,7 „	6,7 „

Die Alkalisalze, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind, erhält man nur durch vollständiges Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen in fester Form und zwar als strahlige Krystallkrusten.

Die übrigen Salze der (2. 3. 4. 5) Durylglyoxylsäure sind in Wasser schwerer löslich und krystallisiren verhältnissmässig leicht, doch nur während des Eindampfens ihrer Lösungen in farblosen Nadeln oder aus Nadeln bestehenden Aggregaten aus.

Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{13}O_3)_2 . Ba + 4H_2O$ bildet schöne farblose Nadeln, die ihr Wasser bei 130° verlieren.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,6 %	11,3 %
Ba[1]) = 22,01 „	22,1 „

Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{13}O_3)_2 . Ca + 4H_2O$, ebenfalls weisse Nadeln.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 13,7 %	13,5 %
Ca = 7,6 „	7,7 „

Das Kupfersalz scheidet sich beim vorsichtigen Eindampfen der wässrigen Lösung am Boden des Gefässes in Form von grünen Wärzchen ab, die 3 Mol. H_2O enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,2 %	10,5 %

Das Silbersalz fällt aus concentrirten Salzlösungen durch Umsetzung mit Silbernitrat als flockiger, anfangs weisser,

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

lichtempfindlicher Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich ist.

Durch Reduction mit Natriumamalgam wird die v-Durylglyoxylsäure leicht übergeführt in die (2. 3. 4. 5) Tetramethylmandelsäure oder v-Durylglycolsäure:

$$(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{C}H . OH . CO . OH;$$

diese krystallisirt aus Alkohol in farblosen Hexaëdern, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform etc., sehr leicht löslich sind und bei 160° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,2 %	69,14 %
H = 7,6 „	7,7 „

Die Alkalisalze dieses Mandelsäurederivates sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zerfliessen, wenn sie zur Trockne eingedampft sind, schon nach kurzem Stehen an der Luft.

Das Kalisalz wurde beim vollständigen Eindampfen seiner Lösung als farblose krystallinische Masse erhalten, die 4 Mol. Wasser enthält, entsprechend der Formel:

$$K . C_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 22,9 %	22,7 %
K = 12,26 „	12,3 „

Das Baryumsalz krystallisirt aus der stark eingeengten wässrigen Lösung in feinen, farblosen Blättchen, die 3 Mol. Wasser enthalten: $(C_{12}H_{15}O_3)_2 . Ba + 3H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,9 %	9,01 %
Ba = 22,6 „	22,6 „

Das Calciumsalz ist noch leichter löslich, als die Baryumverbindung, es hinterbleibt beim Eindunsten seiner Lösungen als blättrig-krystallinische Masse, deren Zusammensetzung der Formel: $(C_{12}H_{15}O_3)_2 . Ca + 2^1/_2 H_2O$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,07 %	8,7 %
Ca = 8,01 „	8,15 „

Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen durch doppelten Austausch mit salpetersaurem Silber als

käsiger, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich in Wasser ziemlich leicht löst.

(2.3.4.5) Tetramethylphenylessigsäure, v-Durylessigsäure: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4.C_6H.CH_2.COOH$. Sie wird aus der oben beschriebenen entsprechenden Glyoxylsäure, resp. Glycolsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff[1]) dargestellt. Die Ausbeute ist im Allgemeinen eine sehr mässige, da stets ein grosser Theil des Materials bei der Operation verharzt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen farblosen Nadeln, welche bei 125° (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc., dagegen nur wenig in kaltem Wasser. — Ich beabsichtige, grössere Mengen dieser Säure (wie ihrer Isomeren) aus dem Durylmethylketon durch das Amid nach der Willgerodt'schen Methode (mittelst Schwefelammonium) darstellen zu lassen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,0 %	75,1 %
H = 8,3 „	8,6 „

Von Salzen haben wir bis jetzt nur das Calciumsalz dargestellt, das sich aus der concentrirten, heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, farblosen Nädelchen ausscheidet, welche 3 Mol. Wasser, entsprechend der Formel: $(C_{12}H_{15}O_2)_2.Ca + 3H_2O$, enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,3 %	11,1 %
Ca = 8,4 „	8,4 „

Sowohl aus dem v-Durylmethylketon selbst, wie aus den im Vorstehenden beschriebenen Derivaten desselben entsteht durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in der Wärme

die benachbarte Tetramethylbenzoësäure:

$$(\overset{2.3.4.5}{CH_3})_4.C_6H.COOH.$$

Dieselbe bildet ein dickes, im reinen Zustand fast farbloses Oel, das wir bis jetzt auf keine Weise in krystallisirte Form überführen konnten. In heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht auf, ist dagegen in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich und wird von Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung und lässt bei etwa 270° ein Oel über-

[1]) Vergl. Claus u. Kroseberg, Ber. **20**, 2051.

gehen, das zu einer krystallinischen, bei 150° schmelzenden Masse erstarrt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,15 %	73,8 %
H = 7,8 „	7,9 „

Die Alkalisalze der v-Tetramethylbenzoësäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Natriumsalz bleibt beim vollständigen Eindunsten seiner Lösung als weisse, krystallinische Kruste zurück, die der Formel:

$$C_{11}H_{13}O_2 . Na + 3H_2O$$

entspricht. Das Wasser entweicht bei 110°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 21,3 %	21,6 %
Na[1]) = 9,05 „	8,9 „

Das Calciumsalz scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Eindunsten in undeutlichen, farblosen Wärzchen ab, die gleichfalls 3 Mol. Wasser enthalten:

$$(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ca + 3H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 12,0 %	11,9 %
Ca = 8,8 „	8,78 „

Das Baryumsalz krystallisirt auch erst aus concentrirter Lösung in undurchsichtigen Krystallaggregaten, welche entsprechend der Formel: $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ba + 6H_2O$ zusammengesetzt sind.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 18,03 %	17,9 %
Ba = 22,8 „	22,7 „

Das Silbersalz bildet, durch doppelte Umsetzung dargestellt, einen farblosen, flockigen Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 37,8 %	37,74 %.

Das Kupfersalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in feinen, hellgrünen Blättchen, die wasserreich zu sein und leicht zu verwittern scheinen.

Die Untersuchungen über die benachbarte Tetramethylbenzoësäure werden fortgesetzt und namentlich sollen die bei der Oxydation entstehenden Polycarbonsäuren einem eingehenden Studium unterworfen werden.

---

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin;

von

R. Fresenius.

Die Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin ist eine durch Tiefbohrung erhaltene, aus dem in dem Bohrloche eingesetzten eisernen Rohre frei abfliessende Quelle.

Nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. Dr. G. Berendt, welcher bei einer Bohrung von 230 bis etwa 300 Met. springendes Wasser in einigermaassen sichere Aussicht gestellt hatte, es aber dahin gestellt liess, ob das Wasser süss oder salzig sein werde, durchsank die Bohrung folgende Schichten:

0—52 Met.	Sande und Grande der Diluvialformation,
52—88 Met.	Letten, Sande und Kohlen der Braunkohlenbildung,
88—135 Met.	Glimmersande des marinen Oberoligocän,
135—230 Met.	Septarienthon des marinen Mitteloligocän,
230—234 Met.	Glaukonitische Sande und Sandsteinbänkchen, welche wohl dem marinen Unteroligocän zuzusprechen sein dürften.

Die unter der Leitung des Bohrtechnikers Beyer aus Flensburg durch dessen Bohrmeister Christian Jenssen mit den neuesten Mitteln der Wasserspülung ausgeführte Bohrung wurde im Juli 1887 begonnen und im December desselben Jahres beendigt.

Zum Zwecke der Füllung der zur Analyse erforderlichen Wassermengen, sowie zur Ausführung der sonst an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten begab sich mein Sohn, Prof. Dr. Heinrich Fresenius, am 24. Januar 1888 nach Berlin. Derselbe stellte fest, dass die Quelle in ihrem gegenwärtigen Zustande in einer Minute 12,8 Lit., somit in einer Stunde 768 Lit. und in 24 Stunden 18432 Lit. Wasser liefert. Durch Einsetzen des Saugrohres einer Pumpe oder eines Pulsometers lassen sich der Quelle weit grössere, aber noch nicht genau festgestellte Wassermengen entnehmen.

Die Temperatur des Wassers ergab sich am 24. Januar 1888 bei einer Lufttemperatur von 5° C. oder 4° R. zu 15,2° C. oder 12,16° R.

Das aus dem eisernen Rohre frei abfliessende Wasser erwies sich sowohl am 24. Januar wie auch am 18. März 1888, an welchem Tage ich die Quelle in Augenschein nahm,

als vollkommen klar. Bei Einwirkung der atmosphärischen Luft trübt es sich allmählich etwas und setzt später einen im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden grünlichgelben Niederschlag ab.

Der Geschmack des Wassers ist stark salzig, einen hervortretenden Geruch hat dasselbe nicht.

Das am 24. Januar 1888 von meinem Sohne der Quelle entnommene Wasser wurde zum Behuf der Analyse in mit Glasstopfen versehenen Flaschen und Ballons in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in der Art vorbereitet, dass man das Soolwasser direct aus dem Rohre in mit Kalkhydrat beschickte, gewogene Kölbchen fliessen liess. Das zur bakteriologischen Untersuchung bestimmte Wasser wurde mit allen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln in sterilisirte Fläschchen gefüllt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, bei 17,5° C. ausgeführt, ergab:

a)	1,020990
b)	1,021041
im Mittel	1,021016

Die bakteriologische Untersuchung lieferte das Resultat, dass entwickelungsfähige Keime von Mikroorganismen in dem Wasser nicht vorhanden sind.

Die Analyse führte ich im Wesentlichen nach den in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, § 209 u. f. angegebenen Verfahrungsweisen aus, nur bei Bestimmung der Borsäure wandte ich eine vervollkommnete Methode an, eine Combination des von mir früher[1]) angegebenen Verfahrens mit einer Modification der Rosenbladt'schen Methode.[2])

19047 Grm. Wasser versetzte man mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, kochte ein, filtrirte den im Wesentlichen aus den Carbonaten der alkalischen Erden bestehenden Niederschlag ab, wusch denselben aus, verdampfte Filtrat und Waschwasser, nachdem man das kohlensaure Natron zum grösseren Theil mit Salzsäure neutralisirt hatte, bis zur feuchten Salzmasse, setzte die Borsäure durch Ansäuren mit Salzsäure in Freiheit und extrahirte mit Alkohol. Auf diese Weise ergab sich eine alle Borsäure enthaltende alkoholische Lösung, die mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, abdestillirt und auf einen kleinen Rest eingedampft wurde. Den Rückstand säuerte man wieder mit

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, **25**, 204. [2]) Das. **26**, 18.

Salzsäure an, extrahirte mit Alkohol, behandelte die alkoholische Lösung wie zuvor und verfuhr mit dem sich hierbei ergebenden Abdampfungsrückstande noch einige Male in gleicher Weise. Die schliesslich erhaltene geringe Salzmasse brachte man in einen kleinen Destillirapparat, fügte dann Salzsäure und Methylalkohol zu und destillirte. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt war, wiederholte man dies, bis der Destillationsrückstand sich als borsäurefrei erwies. Die erhaltenen Destillate wurden in reiner Kalilauge aufgefangen, der Alkohol abgedampft und die Borsäure nach dem Verfahren von A. Stromeyer abgeschieden. Die Menge des erhaltenen reinen Borfluorkaliums betrug 0,2214 Grm., entsprechend Borsäure . . . . . 0,003226 p. M.

Da die bei der ganzen Analyse erhaltenen Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse in einer besonderen, in C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1888, erschienenen Brochüre veröffentlicht sind, so begnüge ich mich damit, hier nur die Zusammenstellung der Resultate mitzutheilen.

Bestandtheile der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	26,715139
Chlorkalium	0,139062
Chlorlithium	0,002197
Chlorammonium	0,018855
Chlorcalcium	0,520697
Chlormagnesium	0,644199
Bromnatrium	0,020943
Jodnatrium	0,000598
Schwefelsaurer Kalk	0,297493
„ Strontian	0,037129
„ Baryt	geringe Spur
Kohlensaure Magnesia	0,245551
Kohlensaures Eisenoxydul	0,008097
„ Manganoxydul	0,000160
Phosphorsaure Thonerde	0,000107
Kieselsaure Thonerde (Al_2O_3, $3SiO_2$)	0,002173
Borsaurer Kalk	0,005807
Kieselsäure	0,013925
Summe	28,672132

Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,131754
Kohlensäure, völlig freie	0,014010
Summe aller Bestandtheile	28,817896

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	26,715139
Chlorkalium	0,139062
Chlorlithium	0,002197
Chlorammonium	0,018855
Chlorcalcium	0,520697
Chlormagnesium	0,644199
Bromnatrium	0,020943
Jodnatrium	0,000598
Schwefelsaurer Kalk	0,297493
„ Strontian	0,037129
„ Baryt	geringe Spur
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,374173
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,011168
„ „ Manganoxydul	0,000221
Phosphorsaure Thonerde	0,000107
Kieselsaure Thonerde (Al_2O_3, $3SiO_2$)	0,002173
Borsaurer Kalk	0,005807
Kieselsäure	0,013925
Summe	28,803886
Kohlensäure, völlig freie	0,014010
Summe aller Bestandtheile	28,817896

Die Soolquelle des Admiralsgartenbades ist somit eine solche von mittlerem Gehalt an Chlornatrium, wie an Chlorcalcium und Chlormagnesium, auch von einem erwähnenswerthen Gehalt an Bromnatrium und Jodnatrium, welche nur mässige Mengen von schwefelsaurem Kalk und doppeltkohlensaurer Magnesia, eine geringe Menge doppeltkohlensauren Eisenoxyduls und wenig freie Kohlensäure enthält.

Um die Vergleichung mit anderen Soolquellen zu erleichtern, stelle ich die genannten Hauptbestandtheile der Quelle des Admiralsgarten-Bades mit den entsprechenden Bestandtheilen anderer bekannter, zu Badezwecken verwendeter und im Hinblicke auf die zu vergleichenden Bestandtheile ähnlicher Soolquellen zusammen.

1. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile Chlornatrium:

Oeynhausen	33,42
Pyrmont	32,00
Nauheim (Friedrich-Wilhelm-Sprudel)	29,29
Admiralsgartenbad	26,71
Artern	24,49
Hall (in Württemberg)	23,80
Nauheim (grosser Sprudel)	21,82
Nauheim (kleiner Sprudel)	17,14
Kreuznach (Oranienquelle)	14,15

2. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile Chlorcalcium und Chlormagnesium:

Kreuznach (Oranienquelle)	2,96
Dürkheim (Bleichbrunnen)	2,17
Reichenhall	1,80
Kreuznach (Elisenquelle)	1,76
Münster am Stein	1,38
Pyrmont	1,24
Oeynhausen	1,29
Admiralsgartenbad	1,16
Rothenfelde	0,89
Jaxtfeld	0,74
Elmen	0,68

3. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile Bromnatrium:[1])

Kreuznach (Elisenquelle)	0,045
Reichenhall	0,033
Wildegg	0,031
Iwonicz (Karlsquelle)	0,023
Admiralsgartenbad	0,021
Dürkheim (Bleichbrunnen)	0,020
Dürkheim (neuerbohrte Quelle)	0,019
Rosenheim	0,016
Sulza (Mühlquelle)	0,013

Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile Jodnatrium:[2])

Dürkheim (Bleichbrunnen)	0,0019
Kreuznach (Oranienquelle)	0,0015
Krankenheil (Jod-Sodaquelle)	0,0015
Krankenheil (Jod-Schwefelquelle)	0,0008
Passug	0,0008
Admiralsgartenbad	0,0006
Kreuznach (Elisenquelle)	0,00042
Hubertusbad	0,00022

Aus diesen Zusammenstellungen ergiebt sich, welche Stelle die Soolquelle des Admiralsgarten-Bades im Hinblick auf ihre Hauptbestandtheile unter anderen Soolquellen einnimmt, sowie, dass dieselbe zu den Heilzwecken, zu welchen Soolquellen verwendet zu werden pflegen, sich sehr wohl eignet. Ihre Erborung wird daher von den Bewohnern Berlins, welche auf den Gebrauch von Soolbädern angewiesen sind, freudig begrüsst werden.

---

[1]) Bei den Mineralquellen, bei welchen das Brom in den Analysen als Brommagnesium oder Bromkalium aufgeführt ist, wurden diese zum Zwecke der Vergleichung auf Bromnatrium berechnet.

[2]) Bei den Mineralquellen, bei welchen das Jod in den Analysen als Jodmagnesium aufgeführt ist, wurde dieses zum Zwecke der Vergleichung auf Jodnatrium berechnet.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

A. G. Ekstrand.

(Schluss.[1])

Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 239°.

Wie schon früher (S. 157) bemerkt, bilden sich beim Digeriren der α-Naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 zwei isomere Mononitrosäuren, von denen die eine im Vorigen geschildert worden ist; die andere war schwer löslich in Alkohol und krystallisirte daraus in feinen, gelblich weissen Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 239° schmolzen. Die Säure fordert zum Lösen 187 Thle. käuflichen Alkohol und 4820 Thle. Wasser, beide von gewöhnlicher Temperatur. In warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist sie sehr leicht löslich, und eine heisse alkoholische Lösung erstarrt fast beim Erkalten; auch in heissem Wasser ist sie ziemlich löslich und scheidet sich beim Abkühlen in voluminösen Flocken von langen Nädelchen ab. Sie lässt sich auch sublimiren, und tritt dann ebenfalls in feinen Nadeln auf.

24,1364 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösung gaben 0,1284 Grm. Rückstand.

36,1928 Grm. einer bei Zimmertemperatur gesättigten Wasserlösung gaben 0,0075 Grm. Rückstand.

0,1500 Grm. gaben bei 11° und 768,3 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
N	6,86	6,45 %

Der Aethyläther krystallisirte aus Alkohol in langen, verfilzten, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 92°—93°.

0,2600 Grm. gaben 0,6030 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
C	63,27	63,67 %
H	5,03	4,49 „ .

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2CO_2Na + 5H_2O$, ist sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser und krystallisirt beim Verdunsten des Wassers in gelben, feinen Nadeln.

[1]) Vergl. S. 139—185.

1. 0,5556 Grm. des zwischen Löschpapier getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0,1538 Grm. H_2O = 27,68 %; ber. 27,38 % H_2O.

2. 0,0796 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0248 Grm. Na_2SO_4 = 10,05 % Na; ber. 9,62 % Na.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, bildete gelbe Krystallnadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0,4157 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 130° 0,0295 Grm. H_2O = 7,09 %; ber. 7,00 % H_2O; der Rückstand, 0,3862 Grm., gab 0,1110 Grm. $CaSO_4$ = 8,44 % Ca; ber. 8,36 % Ca.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat erhalten, bildete gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich löslich waren.

0,6903 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 140° 0,0666 Grm. H_2O = 9,64 %; ber. 9,96 % H_2O; der Rückstand, 0,6237 Grm., gab 0,2613 Grm. $BaSO_4$ = 24,62 % Ba; ber. 24,07 % Ba.

Von Graeff[1]) ist ein anderes Baryumsalz erhalten worden, dem er die Zusammensetzung:

$$5[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba] + BaO + 10H_2O$$

zuschreibt; diese Formel ist allerdings etwas eigenthümlich, und bei meinem Versuche, obwohl ich in derselben Weise verfahren habe wie Graeff, ist kein derartiges Salz erhalten worden.

Das Bleisalz war zu schwer löslich, um durch Kochen der Säure mit Wasser und Bleicarbonat erhalten zu werden, es wurde daher aus einer heissen Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat gefällt und bildete einen fast weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln bestand. Die Analyse führte zur Formel: $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Pb + 5^1/_2 H_2O$.

0,4158 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 150° 0,0550 Grm. H_2O = 13,22 %; ber. 13,41 % H_2O; der Rückstand, 0,3608 Grm., gab 0,1672 Grm. $PbSO_4$ = 31,65 % Pb; ber. 32,39 % Pb.

[1]) Zur Kenntniss der Mononitronaphtalincarbonsäuren. Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1883.

Graeff hat auch ein Kaliumsalz,

$$C_{10}H_6NO_2CO_2K + H_2O,$$

dargestellt und analysirt.

Ebenfalls sind von ihm einige Aether dargestellt worden, wie der Methyläther vom Schmelzp. 109°—110°, der Aethyläther vom Schmelzp. 93° und der Isopropyläther vom Schmelzp. 101,5°.

Das Nitril, $C_{10}H_6NO_2CN$, ist von Graeff neben anderen Produkten beim Nitriren des α-Naphtonitrils erhalten worden; sein Schmelzp. liegt bei 205°.

Was die Stellung der Nitrogruppe in dieser Nitro-α-naphtoësäure anbetrifft, so hat Graeff[1]) die Nitrosäure theils mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, theils mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 behandelt und in beiden Fällen eine Nitrophtalsäure vom Schmelzp. 212° (Schmelzp. des Anhydrides 163°—164°) erhalten, in welcher die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1. 2. 3. einnehmen. Um womöglich die Carboxylgruppe in der Nitronaphtoësäure durch eine Nitrogruppe zu substituiren, habe ich die Säure mit einem Ueberschusse an Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, was längere Zeit forderte. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von Krystallnadeln entstand. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil des Niederschlags ungelöst zurück und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 211°—212°. Es war also das α-Dinitronaphtalin, das nach Beilstein und Kurbatow[2]) bei 211°, nach Aguiar[3]) bei 216° schmelzen soll, und dessen Constitution man durch die Formel:

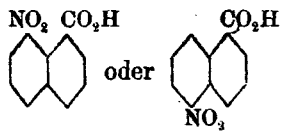


auszudrücken gewohnt ist. Dem gegenüber sind Beilstein und Kurbatow durch ihre Oxydationsversuche mit Salpeter-

[1]) Ber. 15, 1127.
[2]) Ann. Chem. 202, 219.
[3]) Ber. 5, 372.

säure zu der Ansicht gelangt, dass zwar die beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen stehen müssen, glauben aber die Möglichkeit einräumen zu sollen, dass die eine Nitrogruppe in β-Stellung eingetreten ist, was jedoch hinfällig erscheint, nachdem Atterberg[1]) aus dem α-Dinitronaphtalin das γ-Dichlornaphtalin erhalten hat, worin nach Cleve[2]) die zwei Chloratome unzweifelhaft α-Stellungen einnehmen.

Die hier in Rede stehende Nitro-α-naphtoësäure hat daher auch ihre Substituenten in α-Stellungen und muss somit entweder



sein. Die erste Formel kommt, wie schon gezeigt, mit aller Wahrscheinlichkeit der isomeren Nitrosäure vom Schmelzp. 215° zu; für die Nitrosäure vom Schmelzp. 239° bleibt daher nur die letzte Formel übrig, was wiederum die alten Formeln des α-Dinitronaphtalins und des γ-Dichlornaphtalins bestätigt.

Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°—212°.

Die obige Nitro-α-naphtoësäure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit Ferrosulfat reducirt, wie für die isomere Amidosäure angegeben worden ist (S. 159). Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure angesäuert, wonach die Lösung sich bald mit feinen Krystallnadeln erfüllte. Diese Krystalle waren anfangs farblos, gingen aber nach und nach in Violett über. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 211°—212°.

1. 0,2162 Grm. gaben 0,5558 Grm. CO_2 und 0,0996 Grm. H_2O.
2. 0,3296 Grm., nach Kjeldahl's Methode behandelt, gaben 0,02433 Grm. N.
3. 0,2156 Grm. gaben nach derselben Methode 0,01622 N.

[1]) Ber. 9, 1188.
[2]) Das. 9, 1734.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6NH_2CO_2H$
C	70,12	—	—	70,58 %
H	5,11	—	—	4,81 „
N	—	7,38	7,52	7,48 „

Die Amidosäure löste sich unbedeutend in Aether, etwas mehr in Alkohol und Eisessig; sie war auch etwas löslich in kochendem Wasser, aber die daraus krystallisirende Verbindung hatte nicht mehr den Schmelzpunkt der Amidosäure; er lag nämlich bei 198°—199° und blieb auch nach dem Umkrystallisiren unverändert.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirte die Säure in gelben Nadeln, die gegen 196° schmolzen. Es scheint daher, als ob die Amidosäure leicht in eine andere Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkte übergehen kann, was jedoch bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Entfernung des Kalküberschusses durch Kohlendioxyd erhalten; es war sehr leicht löslich und bildete harte, etwas violettgefärbte Nadeln.

0,2394 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 135° 0,0296 Grm. H_2O = 12,36 %; ber. 11,58 % H_2O; der Rückstand, 0,2098 Grm., gab 0,0707 Grm. $CaSO_4$ = 9,91 % Ca; ber. 9,73 % Ca.

Monacetylamido-α-naphtoësäure,

$$C_{10}H_6NH.C_2H_3O.CO_2H,$$

wurde beim Kochen der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid gebildet. Nachdem alles gelöst war, wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Verdunsten unter Zusatz von Alkohol entfernt und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst; daraus setzte sich ein krystallinisches Pulver ab, das aus mikroskopischen Nadeln bestand. Der Schmelzpunkt lag über 280°.

0,1444 Grm. gaben 0,3606 Grm. CO_2 und 0,0690 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	68,07	68,12 %
H	5,26	4,80 „

Die Amidosäure geht auch mit stärkeren Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure, salzartige Verbindungen ein.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HCl$. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure löste sich allmählich die Amidosäure, und aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten lange, schwach violettgelbe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem aber ziemlich löslich waren; auch in Alkohol war die Verbindung löslich. Der Schmelzpunkt lag über 290°. Krystallisirte ohne Krystallwasser.

0,2393 Grm. gaben 0,1569 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet:
HCl	16,63	16,33 %.

Das Sulfat, $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)_2H_2SO_4$, wurde durch Kochen der Amidosäure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der filtrirten Lösung setzten sich röthliche, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich waren, als das Chlorhydrat. Beim Erhitzen auf 280° schien Zersetzung einzutreten. Enthielt kein Krystallwasser.

1. 0,0922 Grm. gaben 0,1878 Grm. CO_2 und 0,0363 Grm. H_2O.
2. 0,1755 Grm. gaben 0,0935 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet:
	1.	2.	
C	55,55	—	55,93
H	4,33	—	3,81
H_2SO_4	—	22,39	20,76

Nach dem zu gross gefundenen Schwefelsäuregehalt zu schliessen, muss die analysirte Substanz trotz des Auswaschens mit Wasser mechanisch anhaftende Schwefelsäure enthalten haben.

Das Nitrat, $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)HNO_3$. In verdünnter Salpetersäure löst sich die Amidosäure beim Erwärmen ziemlich leicht; das Nitrat krystallisirte in langen, violetten Nadeln.

0,2023 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3954 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,28	52,80 %
H	4,15	4,00 „

Die Verbindung fing schon gegen 220° an unter Zersetzung zu schmelzen. Sie war in Alkohol sehr leicht löslich.

Nitroacetamido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 259°.

Die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 211° wurde mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt und das gewonnene Acetamidoderivat in Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde nachher mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Bald schossen kleine, gelbe Krystallnadeln an, die, von der Mutterlauge befreit, aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Farbe der so gereinigten Säure war weisslichgelb, und der Schmelzpunkt lag bei 259°. In Alkohol war die Säure leicht löslich.

0,1727 Grm. gaben bei 21,6° und 761,3 Mm. 15,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5NO_2NH.C_2H_3O.CO_2H$:
N	10,40	10,21 %

Einwirkung von Chlor auf die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°.

Dichlornaphtochinon-α-carbonsäure.

Beim Einleiten von Chlorgas in eine mit etwas Jod versetzte heisse Eisessiglösung dieser Amidosäure trat bald eine eigenthümliche Reaction ein, indem sich ein krystallinisches Pulver abschied, welches gegen 260° schmolz. Das Pulver war schwer löslich in Eisessig und wurde daher durch Auskochen damit gereinigt. Die Farbe war fast chocoladebraun.

1. 0,2070 Grm. gaben bei 11,2° und 751,9 Mm. 13 Ccm. N.
2. 0,2190 Grm. gaben 0,3287 Grm. AgCl.
3. 0,2284 Grm. gaben 0,2870 Grm. CO_2 und 0,0766 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{11}H_{12}Cl_4N_2O_4$
C	—	—	34,28	34,92 %
H	—	—	3,72	3,17 „
Cl	—	37,12	—	37,68 „
N	7,50	—	—	7,52 „

Aus dem Folgenden wird ersichtlich, wie man die berechnete Formel wahrscheinlich zu deuten hat.

Mit Ammoniak übergossen, unterlag die Verbindung sofort einer merkwürdigen Veränderung, indem sie in rothe Nadeln verwandelt wurde, die in Wasser leicht löslich waren. Ein Zusatz von Essigsäure zum Wasser verminderte die Löslichkeit etwas. Die rothe Verbindung löste sich auch in starker Essigsäure beim Erwärmen und krystallisirte daraus in langen, hübschen, fast chromsäureähnlichen Nadeln. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, schon etwas über 200° trat Schwärzung und wahrscheinlich Zersetzung ein.

1. 0,2054 Grm. gaben 0,3504 Grm. CO_2 und 0,0774 Grm. H_2O.
2. 0,2302 Grm. gaben bei 18,2° und 767 Mm. 18,6 Ccm. N.
3. 0,2297 Grm. gaben 0,1100 Grm. AgCl.
4. 0,2057 Grm. aus starker Essigsäure umkrystallisirt, gaben bei 15,4° und 759 Mm. 16 Ccm. N.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$C_{11}H_{11}ClN_2O_5$
C	46,54	—	—	—	46,07 %
H	4,18	—	—	—	3,83 „
Cl	—	—	11,45	—	12,39 „
N	—	9,60	—	9,24	9,77 „ .

Der Chlorgehalt war also durch die Ammoniakbehandlung wesentlich erniedrigt, und der Gedanke lag jetzt nahe, dass die ursprüngliche Verbindung möglicherweise Salmiak enthielt; ich stellte daher eine neue Quantität dar in derselben Weise wie vorher, nur mit dem Unterschiede, dass etwas stärkerer Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde, was jedoch ohne Einfluss auf das Resultat zu sein schien, indem die jetzt erhaltene Verbindung in Aussehen und Eigenschaften der oben geschilderten ähnelte. Um etwa beigemengtes Chlorammonium zu entfernen, wurde das Krystallpulver, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von weissen und braunen Krystallen herausstellte, mit Wasser erwärmt, worin die weissen Kryställchen leicht löslich waren, und die filtrirte wässerige Lösung gab beim Abdampfen einen weissen, salzigen Rückstand, der aus fast reinem Chlorammonium bestand. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde

behufs Reinigung in kochendem Eisessig gelöst und krystallisirte daraus beim Erkalten in langen, breiten, stumpfwinkelig zugespitzten Nadeln, die unter Aufblähen bei 259° schmolzen. Sie waren ganz stickstofffrei.

1. 0,1731 Grm. gaben 0.3078 Grm. CO_2 und 0,0310 Grm. H_2O.
2. 0,1579 Grm. gaben 0,1800 Grm. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$
C	47,89	—	48,70 %
H	1,96	—	1,47 „
Cl	—	28,18	26,20 „

Da der für die berechnete Formel allzu hohe Chlorgehalt vielleicht von einer Verunreinigung herrührte, wurde die Säure mit Sodalösung digerirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei ein aus schwach violetten Nadeln bestehender Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig war die Verbindung der vorigen ganz gleich.

0,1053 Grm. gaben 0,1076 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$:
Cl	25,28	26,20 %.

Durch die Behandlung mit Soda war also etwas Chlor eliminirt worden, es waren aber dennoch beinahe zwei Atome geblieben.

Bei einem anderen Versuche wurde die aus der Sodalösung ausgefällte Verbindung in Alkohol gelöst und krystallisirte daraus in breiten violett gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 255°.

0,1413 Grm. gaben 0,2474 Grm. CO_2 und 0,0282 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$:
C	47,77	48,70 %
H	2,19	1,97 „

Wie man sieht, lassen die Analysenergebnisse etwas zu wünschen übrig, was damit zusammenhängt, dass die hier zu besprechende Dichlornaphtochinoncarbonsäure theils das eine Chloratom leicht abgiebt, indem Sodalösung sogar dasselbe nicht intact lässt, theils von der Bereitung her ein wenig mit höheren Chlorderivaten vermischt zu sein scheint, welche nicht in einfacher Weise zu entfernen sind.

Gegen Ammoniak verhielt sich die Dichlornaphtochinoncarbonsäure gerade so wie das ursprüngliche Chlorirungsprodukt; sie löste sich leicht darin, und die Lösung nahm, besonders beim Erwärmen, bald eine braune Farbe an und schied nach einiger Zeit einen zinnoberrothen Niederschlag von feinen Nadeln aus.

0,1350 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,0690 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{11}H_{11}ClN_2O_5$:
Cl	12,62	12,39 % .

Durch Ammoniak war daher der Säure ein Chloratom entzogen, und statt dessen eine Hydroxylgruppe zugeführt worden, und in dem erhaltenen Produkte war wenigstens die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniumgruppe vorhanden, weil es, gerade wie ein Ammoniumsalz, bei gelindem Erwärmen mit schwacher Natronlauge Ammoniak entwickelte. Das Salz unterlag keiner nennenswerthen Zersetzung durch Essigsäure, weil es aus sehr starker Säure beinahe unverändert krystallisirte (Analyse 4. S. 248). Durch Mineralsäuren wurde es dagegen zersetzt, und Chlorwasserstoffsäure erzeugte einen aus feinen, rothen Nadeln bestehenden Niederschlag, der gegen 286° schmolz.

1. 0,1482 Grm. dieses Niederschlages, bei 100° getrocknet, gaben 0,0885 Grm. AgCl.

2. 0,1654 Grm. gaben bei 15° und 758,2 Mm. 6,6 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{11}H_8ClNO_5$
Cl	14.27	—	13,17 %
N	—	5,04	5,19 „ .

Die Substanz war, weil aus Mutterlaugen ausgefällt, wahrscheinlich nicht ganz rein, aber die Analysen zeigen doch einerseits, dass eine NH_3-Gruppe abgespalten worden, andererseits, dass die Verbindung wenigstens bei 100° keinen Chlorwasserstoff enthielt und daher nicht als Chlorhydrat aufzufassen ist.

Wie oben bemerkt, wird die Säure $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$ von Salzlösung fast unverändert aufgenommen, während Ammoniak derselben ein Chloratom entzieht; es war von vornherein anzunehmen, dass auch die fixen Alkalien sich wie

Ammoniak verhalten, was durch den Versuch bestätigt wurde. Die Säure wurde mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, wobei ein rother, flockiger Niederschlag entstand, der in Wasser vollständig löslich war; die mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung setzte zwar keinen Niederschlag ab; nach Abdampfen krystallisirte aber eine Substanz, die, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt, in gelbrothen, harten Blättern erhalten wurde, die gegen 240° schmolzen und keinen Glührückstand hinterliessen.

0,0737 Grm. gaben 0,0380 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2OHCl.CO_2H$:
Cl	12,76 %	14,05 %.

Diese Analyse, obwohl mit zu geringer Substanzmenge ausgeführt, beweist dennoch, dass auch durch alkoholisches Kali die Ersetzung des einen Chloratomes mit Hydroxyl bewerkstelligt werden kann, wahrscheinlich wird sich wässeriges Kali ebenso verhalten.

Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure wurde auch aus dem oben genannten rothen Ammoniakderivate, $C_{11}H_8ClNO_5$, erhalten, indem dieses mit schwacher Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt wurde; auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schied sich dann allmählich eine Masse von gelbrothen Nadeln ab, die in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser aber schwer löslich waren. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser wurde die Verbindung in harten, orangegelben, rhombischen Tafeln erhalten, die unter Aufblähen bei 246° schmolzen. Sie waren stickstofffrei.

0,1769 Grm. gaben 0,3410 Grm. CO_2 und 0,0427 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2OHClCO_2H$:
C	52,57	52,28 %
H	2,66	1,98 „

Aus diesen Verhältnissen lässt sich nun der Verlauf beim Einwirken des Ammoniaks auf Dichlornaphtochinoncarbonsäure in einfacher Weise erklären; es muss nämlich eine Hydroxylgruppe das eine Chloratom substituirt haben,

und gleichzeitig ein Diammoniumsalz nach folgendem Schema entstanden sein:

$$C_{10}H_5O_2ClCO_2H + 3NH_3 + H_2O = NH_4Cl + C_{11}H_{11}ClN_2O_5 =$$
$$NH_4Cl + C_{10}H_5O_2ONH_4ClCO_2NH_4.$$

Dieses Ammoniumsalz, welches nicht oder nur wenig von Essigsäure angegriffen wird, zersetzt sich in Berührung mit stärkeren Säuren so, dass das saure Salz

$$C_{11}H_8ClNO_5 = C_{10}H_5O_2ONH_4ClCO_2H$$

entsteht. Dass man es hier nicht mit einem Amide zu thun hat, geht aus der Leichtigkeit hervor, womit das Ammoniak von schwacher Natronlauge ausgetrieben wird, obwohl das Salz andererseits durch seine Beständigkeit gegen Chlorwasserstoffsäure den Amiden ähnlich ist.

Zusammenfassung. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Eisessiglösung der Amido-α-naphtoësäure (1,4') wird die Amidogruppe leicht ausgetrieben, und weil dabei sowohl Dichlornaphtochinoncarbonsäure wie Chlorammonium entstehen, muss die Reaktion, wenigstens der Hauptsache nach, in folgender Weise gedacht werden:

$$C_{10}H_6NH_2CO_2H + 8Cl + 2H_2O = C_{10}H_5O_2Cl_2CO_2H + NH_4Cl + 5HCl.$$

Es entstehen auch nebenbei andere, theilweise schmierige Produkte, die aber nicht untersucht worden sind.

Die aus der Eisessiglösung abgeschiedene Krystallmasse scheint ziemlich constant die Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{12}Cl_4N_2O_4 = C_{10}H_5O_2Cl_2CO_2H + 2NH_4Cl$$

zu haben, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass von dem Chlorammonium, weil schwer löslicher in Eisessig, verhältnissmässig mehr auskrystallisirt, als von der Säure, wovon in der essigsauren Mutterlauge noch viel enthalten war.

Wie ersichtlich, fordert die eben geschilderte Reaktion die Gegenwart von Wasser, und ich habe noch nicht prüfen können, wie der Chlorirungsprocess in absolut wasserfreiem Eisessig verläuft; wahrscheinlich wird das Resultat ein anderes sein.

Die erhaltene Dichlornaphtochinoncarbonsäure verliert leicht das eine Chloratom schon beim Uebergiessen mit gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und geht dabei in die Mono-

chloroxynaphtochinoncarbonsäure über, deren neutrales Ammoniumsalz: $C_{10}H_3O_2ONH_4ClCO_2NH_4$ hübsche zinnoberrothe Nadeln bildet.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass die Ammoniakderivate der Chloroxynaphtochinoncarbonsäure sich in Alkalilauge mit tief purpurrother Farbe lösen, welche jedoch bald ins Braune übergeht.

Ob die obigen Verbindungen als Derivate des α- oder des β-Naphtochinons aufzufassen sind, lässt sich aus ihren bisher bekannten Verhältnissen nicht entscheiden, ich kann jedoch nicht umhin, zu bemerken, dass sie etwas an das Dichlor-α-naphtochinon erinnern, indem dasselbe gleichfalls unter Einwirkung von Alkalien in Monochloroxynaphtochinon übergeht (Graebe[1]). Leider reichte das Material für weitere Versuche nicht aus.

Wie aus der Peri-amido-α-naphtoësäure vermittelst des Naphtostyrilchinons verschiedene Derivate der β-Naphtochinoncarbonsäure sich werden darstellen lassen (s. S. 185), so bietet vielleicht die Amido-α-naphtoësäure (1,4') ein geeignetes Material für das Studium der α-Naphtochinoncarbonsäure und ihrer Derivate.

Monochlor-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 227°.

Die Perichlor-α-naphtoësäure (1,1') wurde unter Kühlung mit rother, rauchender Salpetersäure übergossen, und das erhaltene Produkt mit Wasser versetzt, wobei es in eine zähe Masse überging. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil davon ungelöst zurück; aus dem Filtrate schied sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der in Alkohol leicht löslich war und aus der alkoholischen Lösung in zweierlei Krystallen, wie es schien, nämlich theils in rhombischen Blättern, theils in Nadeln krystallisirte. Auch nach erneutem Lösen und langsamem Krystallisirenlassen wurden dieselben in zwei Krystall-

[1]) Ann. Chem. 149, 3.

formen erhalten, beide zeigten aber denselben Schmelzp. 226°, und waren daher wahrscheinlich identisch; noch einmal wurde das Umkrystallisiren wiederholt, und die Verbindung schoss dann in breiten Prismen vom Schmelzp. 227° an.

0,1738 Grm. gaben bei 13,6° und 749 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2H$:
N	5,83	5,56 %

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt, krystallisirte aus Alkohol in weissgelben Schuppen vom Schmelzp. 84°.

0,1825 Grm. gaben 0,3712 Grm. CO_2 und 0,0641 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2C_2H_5$:
C	55,47	55,81 %
H	3,88	3,57 „

Chloramido-α-naphtoësäure.

Die vorstehende Nitrochlornaphtoësäure wurde, wie gewöhnlich, in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat reducirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Die Amidosäure krystallisirte daraus in hübschen, farblosen Nadeln, die schon bei 210° zu schmelzen anfingen; dabei schien jedoch eine Veränderung eingetreten zu sein, indem die Verbindung nachher erst über 285° vollständig geschmolzen war.

0,2171 Grm. gaben bei 14,4° und 757,6 Mm. 11,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNH_2CO_2H$:
N	6,33	6,32 %

Das Chlorhydrat, durch Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf die Amidosäure erhalten, war ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirte in langen, harten Nadeln, besonders leicht aus einer mit Chlorwasserstoff stark angesäuerten Lösung.

Es mag hervorgehoben werden, dass der Unterschied bezüglich des Schmelzpunktes zwischen der hier in Rede stehenden Nitrochlor-α-naphtoësäure und der oben (S. 170) besprochenen Isomeren ganz gering ist, wohingegen die Schmelzpunkte der betreffenden Aethyläther sich bedeutend

mehr von einander unterscheiden. Auch in einer anderen Beziehung sind die beiden Nitrochlorderivate verschieden: die bei 224°—225° schmelzende Säure giebt nämlich ein Amidoderivat, das beim Erhitzen mit Alkohol leicht in das indifferente Monochlornaphtostyril übergeht, während das aus der bei 227° schmelzenden Säure erhaltene Amidoderivat beim Kochen mit Alkohol unverändert bleibt.

Dichlor-mononitro-α-naphtoësäure.

Die Dichlor-α-naphtoësäure (CO_2H, Cl, Cl: 1, 1′, 4′) wurde in rother rauchender Salpetersäure gelöst, und die Lösung ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Produkt war in der salpetersauren Mutterlauge sehr leicht löslich und schied sich auf Zusatz von Wasser als ein Harz aus. Beim Digeriren desselben mit Ammoniak blieb ein Theil ungelöst, und aus dem Filtrate wurde die Nitrosäure mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag war auch jetzt eine zähe Masse, die mit Wasser gewaschen und dann in ganz wenig Eisessig gelöst wurde. Nachdem das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet war, setzte sich eine Krystallkruste ab, die gepresst und mit etwas Eisessig gewaschen wurde. Der so gereinigte Körper war hellgelb und schmolz gegen 165°. Wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit sowohl in Alkohol wie in Eisessig konnte er durch Umkrystallisiren nur schwer gereinigt werden; die Lösungen trockneten zuweilen fast ein.

0,1748 Grm. gaben bei 17° und 760,5 Mm. 7,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4Cl_2NO_2CO_2H$:
N	5,14	4,89 %

Aehnlich wie eine der weiter unten zu beschreibenden Trinitro-α-naphtoësäuren, hatte auch diese Nitrodichlornaphtoësäure einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die geringste Spur davon einen lebhaften Ekel hervorrief.

Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Säure einen krystallisirenden Aethyläther darzustellen. Aus der alkoholischen Lösung setzte er sich wiederholt zähe und klebrig ab.

Dinitroderivate der α-Naphtoësäure.

Um solche zu erhalten, wurde die α-Naphtoësäure in kleinen Portionen zu einem Ueberschuss von rother rauchender Salpetersäure gesetzt, und die durch die Reaction hervorgebrachte Erwärmung durch Abkühlen gemässigt. Die Reaction war übrigens sehr heftig und von Gasentwicklung begleitet. Um alles zu lösen, wurde am Ende etwas erwärmt, und die klare Lösung nachher der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein krystallinisches Pulver abgesetzt, welches von der Mutterlauge befreit, mit Sodalösung digerirt wurde. Dabei blieb ein indifferenter Körper zurück, dessen weiter unten gedacht werden soll. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper war jedoch kein einheitlicher, denn trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Schmelzpunkt nicht genügende Schärfe; wahrscheinlich lag ein Gemenge von zwei oder mehreren Dinitrosäuren vor; die Zusammensetzung war nämlich die einer Dinitronaphtoësäure. Aus dem Gemenge konnte nur die folgende Säure rein erhalten werden, und sie war jedenfalls auch das Hauptprodukt.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265°.

Auf obige Weise gelang es nur schwer, eine reine Säure zu erzielen. Durch Ueberführung in den Aethyläther und Wiedergewinnung der Säure aus demselben konnte die Säure reiner erhalten werden. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei 265°; sie krystallisirte aus Alkohol in kleinen, gelblichweissen Nadeln, war leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer löslich dagegen in Aether und Benzol, sie war auch etwas löslich in heissem Wasser und liess sich in gelben Nädelchen sublimiren.

1. 0,1980 Grm. gaben 0,3630 Grm. CO_2 und 0,0480 Grm. H_2O.
2. 0,2798 Grm. gaben bei 14,5° und 758 Mm. 26 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2CO_2H$
C	50,00	—	50,30 %
H	2,67	—	2,29 „
N	—	10,87	10,68 „

Leichter und reiner wurde diese Dinitro-α-naphtoësäure aus der Mononitrosäure vom Schmelzp. 239° erhalten. Wenn nämlich diese Säure mit rother rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade gelinde erhitzt wurde, so trat bald Lösung ein, und, wenn nicht zu viel Salpetersäure angewandt war, d. h. wenn die Lösung einigermassen concentrirt war, setzte sich bald eine Krystallmasse ab, die nach Absaugen der Mutterlauge mit Ammoniak digerirt wurde, um indifferente Körper zu entfernen. Das Filtrat, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, gab einen Niederschlag, der aus Alkohol in weissgelben Nadeln vom Schmelzp. 265° krystallisirte. Aus 40 Grm. der Mononitro-α-naphtoësäure wurden in dieser Weise gegen 20 Grm. der Dinitrosäure erhalten. Bei der directen Darstellung aus der α-Naphtoësäure war die Ausbeute dagegen sehr schlecht.

Der Aethyläther konnte sowohl aus dem Silbersalze mit Jodäthyl wie auch durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten werden und krystallisirte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 143°

0,2088 Grm. gaben 0,4102 Grm. CO_2 und 0,0735 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	53,59	53,79 %
H	3,90	3,45 „

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2Na+6H_2O$, bildet lange, prismatische, gelbe Nadeln, ist sehr leicht löslich, auch in kaltem Wasser.

0,3432 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 140° 0,0937 Grm. H_2O = 27,30 %; ber. 27,55 %; der Rückstand, 0,2495 Grm., gab 0,0610 Grm. Na_2SO_4 = 7,92 % Na; ber. 8,09 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+3H_2O$, krystallisirt in weichen Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich leicht löslich sind, aber bei gewöhnlicher Temperatur gegen 138 Thle. zur Lösung erfordern.

1. 27,5013 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,1975 Grm. bei 95° getrockneten Rückstand.

2. 0,3827 Grm., zwischen Filtrirpapier gepresst und im Exsiccator getrocknet, verloren bei 140° 0,0336 Grm. H_2O = 8,78 %; ber. 8,76 % H_2O.

3. 0,2845 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0680 Grm. $CaSO_4$ = 7,03 % Ca; ber. 7,11 % Ca.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, ist leicht löslich in warmem Wasser und krystallisirt in körnigen Aggregaten von kleinen, gelben Prismen.

1. 0,5432 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 135° 0,0330 Grm. H_2O = 6,07 %; ber.: 6,39 % H_2O.

2. 0,2829 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0.0998 $BaSO_4$ = 20,74 % Ba; ber. 20,78 % Ba.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf α-Naphtoësäure auch ein indifferenter Körper erhalten, der besonders in der salpetersauren Mutterlauge von der Dinitrosäure enthalten war und durch Wasser daraus gefällt wurde. Eine Analyse des Produktes gab Zahlen, die ziemlich gut für das Dinitronaphtalin passten, und beim Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es in zwei Verbindungen zerlegt werden, von denen die eine mit dem Schmelzp. 155°—160° in Alkohol leicht löslich, die andere mit dem Schmelzp. 170° darin schwer löslich war. Diese letztere, die den weitaus überwiegenden Antheil des Produktes ausmachte, war das sogenannte β-Dinitronaphtalin, das, wie schon früher erwähnt ist, leicht aus der Mononitro-α-naptoësäure vom Schmelzp. 215° beim Behandeln mit Salpetersäure erhalten wird. Man kann sich daher den Vorgang bei der directen Nitrirung der α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure ganz einfach so vorstellen, dass im ersten Stadium die beiden Mononitronaphtoësäuren von den Schmelzpunkten 239° und 215° gebildet werden, im zweiten Stadium dagegen aus der ersteren die Dinitrosäure entsteht, die andere aber in das α-Dinitronaphtalin übergeht.

Diazinnaphtoësäure.

Wenn die ammoniakalische Lösung der obigen Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° mit Schwefelwasserstoff übersättigt wurde, trat eine intensiv violette Färbung ein. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt worden war, wurde Wasser zugesetzt, und die Lösung mehrere Tage der Ruhe

überlassen, damit der aufgeschlämmte, äusserst fein vertheilte Schwefel zu Boden sinken konnte. Die dekantirte und filtrirte Lösung wurde mit Essigsäure gefällt, wobei sich ein tief blauvioletter Niederschlag langsam absetzte. Dieser Niederschlag war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol nur unbedeutend löslich und schied sich aus Alkohol und Eisessig in violetten, unkrystallinischen Flocken aus. Zudem liess sich die Verbindung weder sublimiren noch schmelzen; in einem Proberöhrchen erhitzt, erlitt sie sogar bei der Rothgluth keine sichtbare Veränderung. Unter solchen Umständen war die Reinigung der Substanz mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Um jedoch womöglich Amidosäuren und unveränderte Dinitrosäure zu entfernen, habe ich die feingepulverte Substanz zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol lange gekocht. Der Rückstand wurde dann von Neuem in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Es zeigte sich, dass die Verbindung trotz aller Reinigungsversuche etwas Schwefel enthielt, und, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass Schwefel in das Molekül eingeht, hat es mir doch nicht gelingen wollen, denselben zu entfernen, sei es durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure, sei es durch Kochen der getrockneten Verbindung mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Trocknen nahm die Substanz einen lebhaften braunen Bronceglanz an.

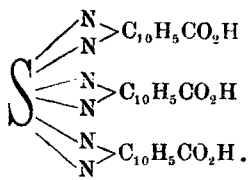
1. 0,2083 Grm. gaben bei 13,2° und 771,4 Mm. 22,2 Ccm. N.
2. 0,1945 Grm. gaben 0,4471 Grm. CO_2 und 0,0709 H_2O.
3. 0,1816 Grm. gaben bei 15,8° und 757,2 Mm. 20 Ccm. N.
4. 0,1691 Grm. gaben bei 11,4° und 762,8 Mm. 19,1 Ccm. N.
5. 0,2125 Grm. gaben 0,4894 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O.
6. 0,2132 Grm. gaben 0,4958 Grm. CO_2 und 0,0802 Grm. H_2O.
7. 0,1543 Grm. gaben, mit Soda und Kaliumchlorat verbrannt, 0,0597 Grm. $BaSO_4$.
8. 0,1929 Grm. gaben 0,0732 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	—	62,67%	—	—	62,82%	63,42%	—	—
H	—	4,01 „	—	—	3,95 „	4,17 „	—	—
N	12,67%	—	13,03%	13,62%	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	5,31%	5,21%

Die Verbindung war sehr schwer verbrennlich und wurde daher mit Bleichromat im Sauerstoffstrome verbrannt; zur Analyse 6 wurde sogar eine Mischung von Kaliumdichromat und Bleichromat genommen. Die zur Analyse 8 angewandte Substanz war mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Die gefundenen Zahlen setzten eine complicirte Zusammensetzung voraus, hauptsächlich wegen der Gegenwart des Schwefels, und eine Formel, die einigermassen den Analysen entspricht, wäre die folgende: $C_{33}H_{18}N_6SO_6$, woraus berechnet werden:

C	63,25 %
H	2,87 „
N	13,41 „
S	5,11 „
O	15,36 „
	100,00 %

Mit Ausschluss des Schwefels dagegen wird die Formel $C_{11}H_6N_2O_2$ erhalten, die auch $CO_2H.C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N}$ geschrieben werden kann. Wird aber der Schwefel als ein integrirender Bestandtheil der Substanz angenommen, so ist es wohl am einfachsten, in dem bezüglichen Sulfid der Diazinnaphtoësäure drei Gruppen $CO_2H.C_{10}H_6\langle{}^{N--}_{N--}$ durch ein Atom Schwefel zusammengehalten zu denken, etwa in folgender Weise:



Wie dem auch sei, so hat doch durch den Schwefelwasserstoff eine Reduction der beiden Nitrogruppen stattgefunden, und die Leichtigkeit, mit welcher dies geschieht, muss um so mehr auffallen, wenn ich daran erinnere, dass z. B. die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung ganz und gar

nicht verändert wird; es kann daher keine der Nitrogruppen in benachbarter α-Stellung zur Carboxylgruppe stehen, vielmehr deuten die Reductionsverhältnisse darauf, dass die beiden Nitrogruppen selbst benachbarte α-Stellungen einnehmen; es hat sich nämlich oft gezeigt, dass Substituenten in diesen Stellungen gern aufeinander zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagiren. Ein gleich unten zu besprechender Reductionsversuch hat diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Die Diazinnaphtoësäure, sei sie nun schwefelhaltig oder nicht, löst sich mit blauvioletter Farbe in Alkalien und Alkalicarbonaten, aber es konnten keine krystallisirenden Salze aus diesen Lösungen erhalten werden, denn beim Eindampfen trockneten sie allmählich zu einer Art Lack ein, von demselben Bronceglanz wie die Säure selbst. Andere Metallsalze der Säure bildeten amorphe, blauschwarze Niederschläge. Beim Kochen mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zeigte die Säure keine sichtbare Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich ein wenig mit indigblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser fiel sie aber wieder aus, und die Lösung wurde entfärbt.

Auch andere Reductionsmittel gaben mit der Dinitro-α-naphtoësäure ähnliche Produkte. So habe ich etwas mehr als die berechnete Menge in Kalihydrat gelöstes Zinnchlorür auf eine alkalische Lösung der Dinitrosäure einwirken lassen; schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung blaugrün, und die Farbe trat beim Erhitzen intensiver hervor. Nach ein paar Stunden fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde, um das Zinnoxyd zu entfernen, Kohlendioxyd eingeleitet; weil aber dadurch die Flüssigkeit fast schleimige Consistenz annahm, wurde Essigsäure zugesetzt, wonach ein fast schwarzer Niederschlag langsam ausfiel. Nach dem Coliren und Waschen, soweit es die Beschaffenheit gestattete, wurde der Niederschlag in schwachem Ammoniak gelöst, und das Filtrat wieder mit Essigsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde in Leinwand gepresst, bei 110° getrocknet und in ein feines Pulver verwandelt, das wiederholt mit starker Chlorwasserstoffsäure ausgekocht wurde,

um anorganische Bestandtheile zu entfernen; der Rückstand wurde schliesslich in Ammoniak gelöst und noch einmal derselben Behandlung unterworfen. Trotz dieser Reinigungsversuche gab das Produkt doch immer etwas Asche beim Verbrennen. Die Verbindung war getrocknet ein schwarzblaues Pulver, unlöslich in Alkohol und Eisessig; sie war auch unschmelzbar und ähnelte übrigens ganz dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Reductionsprodukte; nur war die Farbe mehr dunkel. Weil ich kein Mittel zum Reinigen der Substanz hatte, musste ich auf die weitere Untersuchung verzichten und mich mit einigen Analysen begnügen, um den Verlauf bei der Reduction mit Zinnoxydulkalium zu erfahren.

1. 0,1919 Grm. gaben 0,4512 Grm. CO_2 und 0,0712 Grm. H_2O.
2. 0,1816 Grm. gaben bei 15,8° und 757,2 Mm. 20 Ccm. N.

	Gefunden:		Ber. für $CO_2H.C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N}\rangle:$
	1.	2.	
C	64,15	—	66,66 %
H	4,11	—	3,03 „
N	—	13,05	14,14 „

Diese gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht auf die berechnete Formel, aber in Betracht des Aschengehaltes und der Schwierigkeit einer Reinigung muss doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit der angeführten Formel eingeräumt werden, und der Verlauf des Reductionsprocesses unter Anwendung sowohl von Zinnoxydulkalium wie von Schwefelwasserstoff in der Hauptsache derselbe sein, obwohl im letzteren Falle die Bildung eines schwefelhaltigen Produktes nicht ausgeschlossen zu sein scheint.

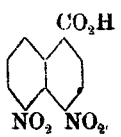
Diamidonaphtalin. Die Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° wurde mit Zinn und starker Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei bald eine heftige Reaction eintrat und ein gelbes Pulver abgeschieden wurde, welches unter dem Mikroskope kaum krystallinisch, fast flockig aussah. Es war zinnhaltig und wurde daher in schwacher Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die braune Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat, zur Krystallisation ver-

dampft, erfüllte sich allmählich mit kleinen, glänzenden Blättern, die gepresst und getrocknet gegen 280° schmolzen,

1. 0,1876 Grm. gaben 0,3598 Grm. CO_2 und 0,0976 Grm. H_2O.
2. 0,1645 Grm. gaben bei 15,6° und 745,3 Mm. 16,6 Ccm. N.
3. 0,1597 Grm. gaben 0,1928 Grm. AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6(NH_2)_2$ 2HCl:
C	52,29	—	—	51,95 %
H	5,75	—	—	5,19 „
N	—	11,76	—	12,12 „
Cl	—	—	29,87	30,73 „

Bei der Reduction war also Kohlendioxyd abgespalten, und das Chlorhydrat eines Diamidonaphtalins gebildet worden. Um nun die Base abzuscheiden, wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag entstand. Zur Reinigung wurde er in kaltem Alkohol gelöst, und das Filtrat mit Wasser versetzt, wodurch nach kurzer Zeit die Lösung zu einer Masse kleiner Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 64°—65°; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wurde sie in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65° erhalten. Es war also das zuerst von Aguiar[1]) aus β-Dinitronaphtalin dargestellte Diamidonaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach diesem Forscher bei 66,5° liegen soll. Die Identität wurde auch dadurch bestätigt, dass die Wasserlösung der Base mit Eisenchlorid erst eine dunkelbraune Färbung und nachher einen kastanienbraunen Niederschlag gab. Aus Gründen, die oben (S. 163) hervorgehoben worden sind, muss man das β-Dinitronaphtalin als ein Peridérivat ansehen und also auch der hier in Rede stehenden Dinitro-α-naphtoësäure die Constitution



beilegen.

[1]) Ber. 7, 309.

Ein anderer Reductionsversuch wurde so ausgeführt, dass die Dinitrosäure in Eisessig gelöst und zur heissen Lösung etwas rauchende Chlorwasserstoffsäure und dann Zinnfeile gesetzt wurde, wobei eine heftige Reaction eintrat, und die Lösung eine braune Farbe annahm. Nach einigem Kochen wurde Wasser zugesetzt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet; das zur Trockne eingedampfte Filtrat, vom Schwefelzinn nach dem Behandeln mit warmem Wasser von Neuem filtrirt, gab mit Chlorwasserstoffsäure bei genügender Concentration einen aus feinen, grünlichgelben Nadeln bestehenden Niederschlag, dessen Schmelzpunkt über 300° lag. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz entwickelte bei gelinder Wärme Chlorwasserstoff.

0,1600 Grm., getrocknet bei 110° zu constantem Gewicht, gaben bei 16° und 758,4 Mm. 16,2 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $CO_2H.C_{10}H_5(NH_2)_2HCl$:	$C_{10}H_6(NH_2)_2 2HCl$:
N	11,99	11,74	12,12 %.

Durch diese Analyse lässt sich also kaum entscheiden, ob hier das Chlorhydrat der Diamidonaphtoësäure oder dasjenige des Diamidonaphtalins vorlag, obwohl das Verhalten der Verbindung mehr für die letzte Annalyse sprach; denn Ammoniak rief in ihrer wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der klebrig und harzähnlich war, aber dennoch nach einiger Zeit von grünen Krystallnadeln durchzogen war. Dieses Harz war sehr schwer löslich in Wasser und Ammoniak, leicht löslich dagegen in Alkohol, nach dessen Verdunsten wieder ein von Nadeln durchsetztes Harz zurückblieb. Um diese Verhältnisse womöglich aufzuklären, unterwarf ich eine grössere Quantität der Dinitrosäure demselben Verfahren, erhielt aber dann eine Krystallmasse von verschiedenem Aussehen; es waren nämlich kleine Tafeln und nicht wie vorher Nadeln. Die Zusammetzung war auch eine andere (C—61,04, H—5,65, N—10,89, Cl—15,24), auf ein Gemenge mehrerer Verbindungen hindeutend. Beim Versetzen mit Ammoniak gab die chlorwasserstoffsaure Lösung jetzt einen nur theilweise in Alkohol löslichen Niederschlag; aus der alkoholischen Lösung setzte sich beim Verdunsten eine grüne, harzähnliche Masse ab, die in Chlorwasserstoff-

säure leicht löslich war, und dessen Chlorhydrat in feinen, schwarzgrünen Nadeln krystallisirte.

0,1164 Grm. dieser Nadeln gaben bei 12,4° und 756,8 Mm. 11,5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6(NH_2)_2$ 2HCl:
N	11,79	12,12 %.

Nach ihrer Analyse und ihrem sonstigen Verhalten muss die Verbindung mit der oben angeführten, bei dem ersten Versuche als einzig löslichem Produkte erhaltenen identisch gewesen sein. Die chlorwasserstoffsaure Mutterlauge von den schwarzgrünen Nadeln gab beim Verdunsten einen Theer, der nicht weiter untersucht werden konnte. Was aber den in Alkohol unlöslichen Theil des Ammonniederschlages betrifft, so wurde er mehrmals mit Alkohol ausgekocht und bildete dann ein russschwarzes Pulver, unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, schwer löslich in Ammoniak, aber mehr löslich in Natronlauge. Aus der braunvioletten Natronlösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure ein sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der, getrocknet und pulverisirt, lange mit schwacher Chlorwasserstoffsäure gewaschen wurde. Der Rückstand war ein schwarzes, unschmelzbares Pulver.

1. 0,1644 Grm. dieses Pulvers gaben 0,3954 Grm. CO_2 und 0,0607 Grm. H_2O.

2. 0,1634 Grm. gaben bei 14,6° und 751, 2 Mm. 17,5 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{10}H_5(NH)_2CO_2H$:	$CO_2H \cdot C_{10}H_5\langle^{NH}_{O}$:
C	65,63	—	66,00	65,57 %
H	4,07	—	4,00	3,48 „
N	—	12,62	14,00	6,97 „

Das schwarze Pulver scheint also gemäss diesen Analysen wenigstens seiner Hauptmasse nach eine Diimido-α-naphtoësäure $CO_2HC_{10}H_5\langle^{NH}_{NH}$ gewesen zu sein, wahrscheinlich etwas verunreinigt durch Oximidonaphtoësäure, deren Bildung dem wiederholten Auskochen mit Alkohol und verdünnter Chlorwasserstoffsäure zuzuschreiben ist.

Aus dem Obigen geht hervor, dass die Reduction der Dinitronaphtoësäure weniger glatt verläuft, wenn die Säure vorher in Eisessig gelöst ist, als wenn sie in fester Form mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure behandelt wird; im letzten Falle bildet sich hauptsächlich das Chlorhydrat des Diamidonaphtalins, im ersten dagegen sowohl dieses Chlorhydrat wie auch mehrere reducirte Säuren, nämlich in erster Linie Diamido- und als deren Oxydationsprodukte Diimido- und vielleicht Oximidonaphtoësäure. Zuweilen fiel schon am Anfange des Reductionsprocesses ein schwarzes, unkrystallinisches Pulver aus der Eisessiglösung, und die Ausbeute an löslichen Verbindungen war dann ganz gering. Die unkrystallinische, unhandliche Beschaffenheit eines Theils der gebildeten Produkte lud nicht zur weiteren Untersuchung ein. Uebrigens habe ich auch versucht, die Reduction der Dinitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat durchzuführen, aber ohne besseren Erfolg. Nach vollendeter Reduction wurde die ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei ein geringer Niederschlag von blaugrünen Flocken entstand. Diese waren unschmelzbar, wie die Diazinnaphtoësäure, und wahrscheinlich damit identisch. Die chlorwasserstoffsaure Mutterlauge davon gab beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine Krystallmasse von kleinen Tafeln, in deren Wasserlösung Ammoniak einen Niederschlag von kleinen Nadeln erzeugte; aus schwachem Weingeist krystallisirte diese Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65°; es war somit das oben erwähnte Diamidonaphtalin (1, 1'). In der mit Ferrosulfat reducirten ammoniakalischen Lösung muss also die Diamido-α-naphtoësäure vorhanden gewesen sein, obwohl schon durch das Erhitzen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade Kohlendioxyd ausgetrieben worden ist. Die Darstellung der freien Diamidosäure scheint also mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden zu sein. Auch die Concentration einer ammoniakalischen Lösung behufs Ausfällung mit Essigsäure würde wahrscheinlich nicht ohne theilweise Oxydation vor sich gehen können.

In der salpetersauren Mutterlauge von der Bereitung der Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° waren noch verschiedene Verbindungen vorhanden; es ist mir gelungen, daraus zwei neue Dinitronaphtoësäuren abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde die Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, und der gewaschene Niederschlag mit Sodalösung digerirt. Es blieb dabei ein indifferenter Körper ungelöst, der aus Eisessig in langen, gelben Nadeln krystallisirte, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 212° schmolzen und danach das sogenannte α-Dinitronaphtalin waren. Die Lösung der Natriumsalze wurde zur Krystallisation verdunstet und erfüllte sich beim Erkalten mit kleinen, gelben Krystallschuppen; aus der Mutterlauge schied sich bei fortgesetztem Eindampfen noch etwas von derselben Verbindung aus. Versuchte ich aber das Eindampfen noch weiter zu treiben, so wurde die Lösung immer dunkler und gab beim Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung ein Harz, woraus keine krystallinischen Stoffe zu erhalten waren. Die krystallisirten Natriumsalze wurden thunlichst von Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Es zeigte sich bald, dass der Niederschlag aus mehreren Säuren bestand; denn nachdem die alkoholische Lösung des Niederschlages mit Chlorwasserstoffgas gesättigt war, schieden sich daraus theils lange, feine Nadeln, theils harte, rhombische Krystalle. Beim Digeriren des Gemenges mit Ammoniak blieben nun die Nadeln ungelöst zurück, während die harten Krystalle gelöst wurden. Es waren also hier zwei Säuren vorhanden, von denen die eine durch Alkohol und Chlorwasserstoff in ihren Aethyläther übergeführt wurde, die andere dagegen unverändert blieb. Die erstere schmolz bei 215°, die letztere bei 218°.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 218°.

Diese Säure, deren alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff nicht verändert wurde, schied sich aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure aus; der Niederschlag wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, woraus

die Säure in harten, rhombischen Krystallen von tiefgelber Farbe anschoss. Sie schmolz unter Aufblähen bei 218°.

1. 0,1379 Grm. gaben bei 17,8° und 762,4 Mm. 12,6 Ccm. N.
2. 0,1766 Grm. gaben 0,3264 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_5(OO_2)_2CO_2H$:
C	—	50,35	50,38 %
H	—	3,00	2,29 „
N	10,80	—	10,68 „

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol und löste sich auch in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirte.

Der Aethyläther, dargestellt durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, krystallisirte aus Alkohol in langen, harten, gelben Nadeln vom Schmelzp. 129°.

0,1888 Grm. gaben bei 15,4° und 755 Mm. 15,9 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
N	9,83	9,65 %.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+7H_2O$ wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten und krystallisirte in dünnen, breiten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe, sehr leicht löslich in Wasser.

0,1064 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0197 Grm. H_2O = 18,51 %; ber. 18,31 % H_2O; der Rückstand, 0,0867 Grm., gab 0,0210 Grm. $CaSO_4$ = 7,11 % Ca; ber. 7,11 % Ca.

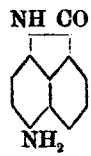
Die Ausbeute an der Säure war sehr gering. Durch Härte und Aussehen der Krystalle erinnert sie sehr an die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°, und auch die Unmöglichkeit, den Aethyläther durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu erhalten, ist für beide kennzeichnend. Es lag also die Vermuthung nahe, dass die hier in Rede stehende Dinitro-α-naphtoësäure die Carboxylgruppe und die zuletzt eingeführte Nitrogruppe in zwei benachbarten α-Stellungen enthalte. Wie schon früher bemerkt, entstehen bei der Reduction derartiger Derivate leicht Naphtostyrilverbindungen, das war auch hier der Fall. Die Säure wurde

mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt; im Anfange war die Einwirkung kaum merkbar, aber nach einigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit langen, hellgelben Nadeln erfüllt, die zinnfrei und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren; der Schmelzpunkt lag zu hoch, um bestimmt werden zu können.

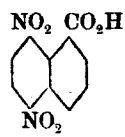
1. 0,0894 Grm. gaben 0,1946 Grm. CO_2 und 0,0428 Grm. H_2O
2. 0,0952 Grm. gaben bei 13,2° und 768,2 Mm. 10 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_5NH_2NHCO.HCl$:
C	59,40	—	59,86 %
H	5,25	—	4,08 „
N	—	12,72	12,69 „.

Obwohl das Material ziemlich gering war, scheint doch die angeführte Formel durch die Analyse hinreichend bestätigt, und es lag also das Chlorhydrat eines **Amidonaphtostyrils** vor. Dem hier erhaltenen Amidonaphtostyril kann wegen seiner Entstehungsweise nur die Formel:



zukommen, und daher muss auch die Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 218° nach der Formel:



zusammengesetzt sein.

Wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, zeigte sich zwar keine Farbenveränderung, aber es fiel etwas Schwefel aus und daneben auch in geringer Menge ein rother, krystallinischer Körper, der in Alkohol ziemlich schwer löslich war und daraus in kleinen, in Ammoniak unlöslichen Nadeln krystallisirte; er war nach seinem Verhalten wahrscheinlich ein Nitronaphtostyril. Das früher (S. 180) beschriebene, durch

Nitrirung des Naphtostyrils dargestellte Nitronaphtostyril muss nach der dortigen Auseinandersetzung dieselbe Constitution wie das aus der Dinitrosäure direct erhaltene haben.

Dinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°.

Der Aethyläther dieser Säure krystallisirte schon beim Erkalten der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung grösstentheils aus und wurde nach dem Digeriren mit Ammoniak aus Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Aether wurde mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, und beim Erkalten erstarrte die Masse dann krystallinisch durch ausgeschiedene Dinitrosäure; nach Zusatz von Wasser wurde der Niederschlag mit Ammoniak digerirt, die gelöste Säure wieder ausgefällt und in Alkohol gelöst, woraus sie in kleinen, farblosen, seideglänzenden, breiten Nadeln oder Blättern vom Schmelzp. 215° krystallisirte.

1. 0,1657 Grm. gaben bei 16° und 776,8 Mm. 15 Ccm. N.
2. 0,1510 Grm. gaben 0,2804 Grm. CO_2 und 0,0394 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$:
	1.	2.	
C	—	50,66	50,38 %
H	—	2,85	2,29 „
N	10,93	—	10,68 „.

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Eisessig und auch in warmem Aether, schwer löslich dagegen in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser war sie etwas löslich und krystallisirte daraus in kleinen, farblosen Schuppen.

Der Aethyläther, erhalten auf die oben angegebene Weise durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, krystallisirte in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 137°. Dieser Aether ist schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst.

Das Calciumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in kleinen, zusammengeballten Nadeln, die, weil etwas klebrig, nicht wohl zwischen Löschpapier getrocknet werden konnten.

0,1513 Grm., bei 150° getrocknet, gaben 0,0359 Grm. $CaSO_4$ = 6,98 % Ca; ber. f. $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca$: 7,11 % Ca.

Nitroamido-α-naphtoësäure.

Die ammoniakalische Lösung der vorstehenden Dinitro-α-naphtoësäure wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei Rothfärbung eintrat. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt worden war, wurde die Lösung filtrirt und mit Essigsäure versetzt. Der jetzt entstandene flockige Niederschlag, der übrigens sehr gering war, wurde abfiltrirt und zum rothgelben Filtrate etwas Natronlauge gesetzt, um die saure Reaction abzustumpfen; es fiel dann ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der in feuchtem Zustande rothgelb, in getrocknetem gelb war. Der Schmelzpunkt lag gegen 110°, die Verbindung fing aber schon an, theilweise zu schmelzen.

0,1765 Grm. gaben bei 17,3° und 758 Mm. 18 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NO_2CO_2H$:
H	12,01	12,06 %.

Beim Erhitzen der Dinitro-α-naphtoësäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure krystallisirte schon während des Kochens ein aus kleinen, farblosen Nadeln bestehendes Pulver aus, wahrscheinlich das Zinndoppelsalz vom Chlorhydrate der Diamidonaphtoësäure. Es war leicht löslich in Wasser, und das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindampfen des Filtrates wurden grosse, farblose Krystallblätter erhalten; aber beim Uebergiessen derselben mit warmem Wasser wurde die Lösung sogleich braunroth, und beim Verdampfen wurden nun ganz kleine Krystalle erhalten, was auf irgend eine Veränderung, vielleicht Oxydation der Verbindung, hindeutet. Um dem vorzubeugen, wurde die Lösung mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei die Farbe etwas heller wurde. Nachdem das Zinn entfernt und die Lösung stark concentrirt worden war, wurde sie von feinen Nadeln erfüllt, die unter Aufblähen bei 250° schmolzen und das Dichlorhydrat der Diamido-α-naphtoësäure darstellten.

0,1280 Grm. gaben bei 13° und 760 Mm. 11 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $CO_2H \cdot C_{10}H_6(NH_2)_2\,2HCl$:
N	10,32	10,18 %.

Ammoniak rief in der Lösung des obigen Chlorhydrates keinerlei Farbenveränderung oder Niederschlag hervor. Die ammoniakalische Lösung wurde nun mit Essigsäure angesäuert und zur Trockniss verdampft; der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, und daraus schieden sich kleine, braune, nadelförmige Krystalle aus, die unschmelzbar zu sein schienen und, weil leicht löslich in Ammoniak, wahrscheinlich die freie Diamidosäure waren.

Was die Constitution der Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° betrifft, so kann nur soviel gesagt werden, dass die zuletzt hinzugetretene Nitrogruppe eine β-Stellung einnehmen muss, weil von der Mononitro-α-naphtoësäure (1, 4′) nur zwei Dinitrosäuren mit lauter α-Stellungen ableitbar sind, nämlich (1, 1′ 4′) und (1, 4, 4′), welche beide oben beschrieben sind; dagegen reichte das Material nicht hin, um zu entscheiden, ob die beiden Nitrogruppen in demselben oder in verschiedenen Benzolkernen vorkommen.

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 283°.

Um aus der Peri-nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° höher nitrirte Naphtoësäuren zu bekommen, wurde die genannte Nitronaphtoësäure portionenweise in eine abgekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Es löste sich hierbei Alles ohne Erwärmen auf, und nach einigen Stunden hatten sich grosse Krystalle abgesetzt, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Diese waren, wie gleich gezeigt werden soll, ein Trinitronaphtalin, wogegen in der Mutterlauge von diesen Krystallen eine höhere Nitrosäure enthalten war. Zur Abscheidung derselben wurde die Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt, worin sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei ein harziger Niederschlag ausfiel, der in warmem Alkohol leicht löslich war; aus der gesättigten Lösung krystallisirten bald beim Erkalten grosse, breite, meistens keilförmig zugespitzte

Nadeln von brauner Farbe, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 283° schmolzen.

1. 0,1493 Grm. gaben bei 13° und 764,2 Mm. 17,2 Ccm. N.
2. 0,1137 Grm. gaben 0,1788 Grm. CO_2 und 0,0237 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
C	—	42,92	42,99 %
H	—	2,28	1,63 „
N	13,88	—	13,68 „.

Diese Trinitronaphtoësäure hatte einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die leiseste Spur davon einen lange andauernden Ekel hervorrief, was insofern eigenthümlich ist, als unter den von mir untersuchten Derivaten der α-Naphtoësäure nur die Dichlornitronaphtoësäure ein derartiges Verhalten zeigt; vielleicht deutet dies auf eine ähnliche Constitution der beiden Derivate hin.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze durch Erhitzen mit Jodäthyl erhalten, krystallisirte aus Alkohol in kleinen, braunen Prismen vom Schmelzp. 131°.

0,1783 Grm. gaben bei 19,4° und 766 Mm. 19,4 Ccm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
N 12,86	12,53 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2)_2Ca + 5H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, war leicht löslich in warmem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in braunen Blättern oder Nadeln, die beim Trocknen fast farblos wurden.

0,2843 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0341 Grm. $H_2O = 11,99$ %; ber. 12,12 % H_2O; der Rückstand, 0,2502 Grm., gab 0,0489 Grm. $CaSO_4 = 5,75$ % Ca; ber. 6,13 % Ca.

Trinitronaphtalin. Die oben genannten bei der Nitrirung der Nitronaphtoësäure erhaltenen grossen Krystalle waren unlöslich in Ammoniak und wurden aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 212°—213° anschoss. Sie war sehr schwer löslich, auch in heissem Alkohol.

0,2580 Grm. gaben bei 14,2° und 771,7 Mm. 34,2 Ccm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_3$:
N 16,15	15,96 %.

Gemäss dieser Analyse und wegen seiner völligen Indifferenz gegen Alkalien war der Körper also ein Trinitronaphtalin und zwar das sogenannte β-Trinitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Beilstein und Kuhlberg[1]) bei 213°, nach Aguiar[2]) bei 218° liegt. Die Angabe der Ersteren scheint durch meinen Versuch somit bestätigt zu werden.

Die Ausbeute an Trinitronaphtoësäure war bei der genannten Darstellungsweise, sowie bei etwas abgeänderten Versuchen sehr gering, wogegen das Hauptprodukt immer aus Trinitronaphtalin bestand, was natürlich von der gegenseitigen Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe in der Mononitronaphtoësäure abhängt; denn, wie ich früher (S. 162) gezeigt habe, geht dieselbe Nitro-α-naphtoësäure schon beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 in das sogenannte β-Dinitronaphtalin über, weshalb es schwer fällt, aus der betreffenden Mononitro-α-naphtoësäure höhere Nitroderivate darzustellen. Es ist mir z. B. noch nicht gelungen, eine Dinitro-α-naphtoësäure daraus zu bekommen.

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 236°.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° wurde auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von rother rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis sich alles gelöst hatte; am folgenden Tage wurde viel Wasser zugesetzt, wobei ein Niederschlag entstand, der, von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Alkohol gekocht wurde. Es zeigte sich dann, dass ein Theil des Produktes in Alkohol leicht löslich, ein anderer darin schwer löslich war. Der leicht lösliche Theil enthielt eine Säure, die nach vergeblichen Versuchen, sie durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist zu reinigen, in starkem Alkohol gelöst wurde und daraus bei langsamer Krystallisation in harten, blassgelben Nadeln vom Schmelzp. 236° anschoss.

0,1283 Grm. gaben bei 12,2° und 774,2 Mm. 14,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
N	13,93	13,68 %.

[1]) Ann. Chem. **169**, 96.

[2]) Ber. **5**, 375.

Der Aethyläther, dargestellt aus dem Silbersalze der Säure und Jodäthyl, krystallisirte aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 191°. Der Aether war schwerer löslich in Alkohol, als die Säure selbst.

0.1381 Grm. gaben 0,2380 Grm. CO_2 und 0,0449 H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
C	46,99	46,57 %
H	3,54	2,65 „ .

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 293°.

Neben der vorigen in Alkohol leicht löslichen Trinitronaphtoësäure bildete sich auch, je nach den Umständen, mehr oder weniger von einer in Alkohol schwer löslichen Säure, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, harten, blassgelben, kubischen Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 293°, obwohl die Krystalle schon früher zu erweichen anfingen.

0,1766 Grm. gaben bei 14,4° und 758,5 Mm. 20,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
N	13,76	13,68 %.

Der Aethyläther, erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,2379 Grm. gaben 0,4047 Grm. CO_2 und 0,0699 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
C	46,40	46,57 %
H	3,23	2,65 „ .

Nitroderivate des α-Naphtamides.

Zu den bisherigen Versuchen, die α-Naphtoësäure zu nitriren, sind drei Methoden angewandt worden, nämlich: Behandeln trockner Naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42, Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf eine eisessigsaure Lösung der Naphtoësäure oder schliesslich, wie es Graeff[1]) ausgeführt hat, Lösung des α-

[1]) Ber. 16, 2252.

Naphtonitrils in rauchender Salpetersäure und nachherige Verseifung des Nitroproduktes. Durch diese Methoden sind nun eigentlich blos zwei isomere Nitro-α-naphtoësäuren erhalten worden, welche im Vorigen beschrieben sind; ausserdem scheint aber Graeff aus einem Mononitronaphtonitril vom Schmelzp. 152°—153° noch eine andere isomere Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 255° erhalten zu haben, wenn auch in so geringer Menge, dass sie kaum untersucht werden konnte. Diese Säure habe ich bei meinen Versuchen nie in fassbarer Quantität erhalten können. Um womöglich zu dieser oder anderen Isomeren zu gelangen, habe ich schliesslich das α-Naphtamid nitrirt und zu diesem Zwecke das Amid in überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 gelöst. Nach erfolgter Lösung wurde mit etwas rother Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt; beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die nach dem Auspressen mit Ammoniak digerirt wurde, um etwa gebildete Säure zu entfernen. Die von den Krystallen abgesogene Mutterlauge gab beim Versetzen mit Wasser einen flockigen, etwas klebrigen Niederschlag, der gleichfalls mit Ammoniak digerirt wurde. Die ammoniakalische Lösung lieferte mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, der aus alkoholischer Lösung in feinen Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 239° lag. Es war also die schon bekannte Säure von der Constitution: (1, 4'); durch eine Stickstoffbestimmung wurde noch bestätigt, dass eine Mononitronaphtoësäure vorlag.

Der in Ammoniak unlösliche Theil des Nitroproduktes wurde zuerst mit wenig Alkohol erwärmt, wobei hauptsächlich unverändertes Naphtamid aufgenommen wurde; das ungelöst Gebliebene wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt und in heissem Eisessig gelöst, aus welchem beim Erkalten farblose Nadeln anschossen. Der Schmelzpunkt dieser lag bei 280°.

0,2347 Grm. gaben bei 19,3° und 761,4 Mm. 26,3 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CONH_2$:
N	13,17	12,96 % .

Es war also ein Nitronaphtamid gebildet worden. Auch in kochendem Alkohol war es sehr schwer löslich und krystallisirte daraus in feinen Nadeln; in Eisessig war es leichter löslich, besonders beim Erwärmen. Um die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, wurde das Nitronaphtamid mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden auf 150°—170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit gelben Nadeln erfüllt, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260°—261° schmolzen. Die Verbindung sublimirte leicht in gelben Nädelchen und war daher identisch mit dem früher (S. 174) erwähnten aus der Nitronaphtoësäure (1, 1′) und Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Dichlornaphtostyril.

Beim Nitriren des α-Naphtamides in der angeführten Weise ist daher theils die Mononitro-α-naphtoësäure (1, 4′), theils und, wie es scheint, in überwiegender Menge das Amid der Nitro-α-naphtoësäure (1, 1′) gebildet worden. Es muss natürlich angenommen werden, dass auch das der ersten Säure entsprechende Nitronaphtamid im ersten Stadium der Reaction entstanden ist; es ist daher bemerkensmerth, dass dieses Amid durch die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure leichter, als das isomere Amid in die Carbonsäure übergeführt wird. Weder eine neue Nitrosäure, noch das Amid einer solchen habe ich bei meinen Versuchen erhalten können.

Beim Erhitzen des obigen Nitro-α-naphtamids mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure entstand ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag, der zinnfrei und unlöslich in Wasser war. Er wurde daher in warmem Eisessig gelöst, und die daraus abgeschiedene Krystallmasse durch Kochen mit wenig Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Verbindung bestand aus kleinen, grünen oder gelbgrünen Nadeln, die gegen 265° schmolzen und leicht sublimirbar waren. Beim Erhitzen verbreitete die Verbindung einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

1. 0,1808 Grm. gaben bei 17,4° und 760,4 Mm. 10,7 Ccm. N.
2. 0,2066 Grm. gaben 0,4842 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O.
3. 0,1988 Grm. gaben 0,1325 Grm. AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_5ClNHCO$:
C	—	63,94	—	64,86 %
H	—	3,48	—	2,94 „
N	6,99	—	—	6,88 „
Cl	—	—	16,49	17,44 „

Nach den Analysen war die Substanz zwar nicht ganz rein, aber die berechnete Formel wird doch dadurch hinreichend begründet; es war somit ein Monochlornaphtostyril erhalten worden, dessen Bildungsweise durch folgendes Schema versinnlicht wird:

$$C_{10}H_6NO_2CONH_2 + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNHCO + NH_3 + 2H_2O.$$

Diese Reaction ist, wie ersichtlich, derjenigen völlig analog, die bei der Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure eintritt, nämlich:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNHCO + 3H_2O,$$

wie früher gezeigt wurde.

Oxy-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 169°.

Die Peri-amido-α-naphtoësäure (1, 1') wurde mit 1 Mol. Salpetersäure und Wasser zu einem Brei angerührt, in welchen Stickstofftrioxyd unter Kühlung eingeleitet wurde. Die Masse ging dabei theilweise in Lösung, und bei Zusatz von mehr Wasser und gelindem Erwärmen löste sich fast Alles; die, wenn nöthig, filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Stickstoffentwicklung kleine Nadeln ausfielen. Dasselbe Resultat wurde noch leichter in folgender Weise erhalten: die Amidosäure wurde in schwacher Alkalilauge gelöst, etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit zugesetzt, und die mit Eis gekühlte Lösung in gleichfalls gekühlte überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Es wurde so eine klare, rothbraune Lösung erhalten, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade kleine Nadeln absetzte. Diese Nadeln waren das innere Anhydrid oder das Lacton der Oxysäure; um die Säure selbst daraus zu bekommen, wurde es mit schwacher Alkalilauge gekocht, und die erzielte Lösung der Oxysäure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag, aus feinen, glänzenden Nädelchen bestehend,

wurde in Aether gelöst, und beim Verdunsten des Aethers setzten sich warzenförmige Aggregate von kleinen Nadeln ab, die etwas grünlichgelb gefärbt waren und bei 169° schmolzen. Die gelbgrüne Farbe trat nach dem Trocknen noch schärfer hervor.

0,1797 Grm. gaben 0,4622 Grm. CO_2 und 0,0752 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6OHCO_2H$:
C	70,17	70,21 %
H	4,61	4,25 „ .

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in warmem Wasser. Die Leichtigkeit, mit der das Diazoderivat der Säure in das Lacton übergeht, liess zwar erwarten, dass beim Erhitzen der Säure selbst oder ihrer alkoholischen Lösung das Anhydrid entstehen würde; dies war jedoch nicht der Fall war, insofern die geschmolzene und wieder erstarrte Säure gegen 130° schmolz; der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt dagegen bei 108°.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_6OH.CO_2)_2Ca+3^1/_2H_2O$ wurde leicht erhalten beim Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat. Beim Verdampfen der Lösung schied sich eine Verbindung aus, die in warmem Wasser nicht mehr löslich war, während in der Mutterlauge ein leicht lösliches Salz zurückblieb, das in zu Tafeln vereinigten Nadeln krystallisirte und deren Zusammetzung der obigen Formel entsprach.

0,2424 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0324 Grm. H_2O = 13,36 %; ber. 13,20 % H_2O; der Rückstand, 0,2100 Grm., gab 0,0678 Grm. $CaSO_4$ = 9,47 % Ca; ber. 9,66 % Ca.

Die neutrale Lösung des Calciumsalzes gab mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Uebrigens scheint das Calciumsalz durch Kochen einer Zersetzung zu unterliegen, indem das Salz: $C_{10}H_6OCO_2Ca$ dabei gebildet wird.

Naphtolacton.

Das in der angegebenen Weise erhaltene Anhydrid der Oxysäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak digerirt, um etwa vorhandene Säure zu entfernen, und der

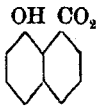
Rückstand in schwachem Weingeist gelöst, woraus die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 108° krystallisirte.

1. 0,1781 Grm. gaben 0,5070 Grm. CO_2 und 0,0673 Grm. H_2O.
2. 0,1592 Grm. gaben 0,4543 Grm. CO_2 und 0,0570 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_6OCO$:
	1.	2.	
C	77,76	77,82	77,64 %
H	4,21	3,95	3,53

Das Lacton war bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Alkalien. Aus einer heissen concentrirten Lösung in starkem Weingeist krystallisirte es beim Erkalten in zolllangen Nadeln, war auch leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether und setzte sich aus dem letzteren in dicken, harten Tafeln ab; es sublimirte beim Erhitzen in feinen, farblosen Nadeln, die ebenfalls bei 108° schmolzen, und roch beim Erwärmen deutlich nach Naphtol.

Wegen ihrer Bildungsweise muss die hier besprochene Oxynaphtoësäure folgende Constitution haben:



Monochlornaphtolacton.

In die mit etwas Jod versetzte Schwefelkohlenstofflösung des Lactons wurde Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, und das Lösungsmittel nachher verdunstet; der Rückstand wurde sodann in Eisessig gelöst, woraus die Verbindung in gelblichweissen Nadeln krystallisirte, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184°—185° schmolzen.

0,1863 Grm. gaben 0,1299 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5ClOCO$:
Cl	17,25	17,35 %.

Chloroxy-α-naphtoësäure.

Das Chlornaphtolacton wurde mit verdünnter Natronlauge erhitzt, und die entstandene Lösung des chloroxynaphtoësauren Natriums mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt,

wobei ein aus gelben, feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver ausgeschieden wurde, welcher nach Waschen mit kaltem Wasser unter Aufblähen bei 190°—191° schmolz.

0,1818 Grm., getrocknet im Exsiccator, gaben 0,3941 Grm. CO_2 und 0,0610 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClOH.CO_2H$:
C	59,13	59,32 %
H	3,68	3,14 „.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_5OCO_2Ca$, wurde als graugrüner Niederschlag beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium erhalten.

0,1917 Grm., bei 160° getrocknet, gaben 0,0940 Grm. $CaSO_4$ = 14,44 % Ca; ber. 15,35 % Ca.

Nach der Analyse zu schliessen, hat die untersuchte Verbindung auch etwas saures Salz $(C_{10}H_5Cl.OH.CO_2)_2Ca$ enthalten. Wenn die Mutterlauge vom neutralen Calciumsalze erwärmt wurde, schied sich noch mehr des graugrünen Niederschlages ab, was auf eine durch das Erhitzen verursachte Zersetzung der ursprünglichen Verbindung hindeutet

Monobromnaphtolacton.

Das Lacton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, und zur Lösung etwas Jod und überschüssiges Brom gesetzt; sodann wurde es zur Verjagung des Lösungsmittels auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, der Rückstand mit Alkohol gekocht und schliesslich in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten wurde die Lösung mit feinen, weissen Nadeln erfüllt, die nach dem Umkrystallisiren bei 192° schmolzen.

0,1775 Grm. gaben 0,1364 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrOCO$:
Br	32,67	32,13 %.

Mononitronaphtolacton.

Das Lacton wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 übergossen, und etwas rothe, rauchende Säure zugesetzt, wobei allmählich Erwärmung und Lösung eintrat; die Reaction wurde durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade

vollendet. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Brei von feinen Nadeln, die nach Auskochen mit Alkohol in siedendem Eisessig gelöst wurden, woraus die Verbindung in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 242° krystallisirte. In Alkohol war sie sehr schwer löslich.

1. 0,1672 Grm, gaben 0,3852 Grm. CO_2 und 0,0424 Grm. H_2O.
2. 0,1924 Grm. gaben bei 17,2° und 738,5 Mm. 11,5 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2OCO$:
C	62,85	—	61,39 %
H	2,81	—	2,32 „
N	—	6,86	6,51 „.

Wie aus den Analysen ersichtlich, war die Substanz nicht ganz rein, obwohl der Schmelzpunkt auch nach verschiedenen Bereitungen constant war.

Nitrooxy-α-naphtoësäure.

Das Nitrolacton löste sich leicht, besonders beim Erwärmen, in Natronlauge, und aus dieser Lösung fiel bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Bei verdünnten Lösungen schied sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit aus, bestand aber dann aus deutlichen, rhombischen Tafeln. Die Säure zeigte denselben Schmelzpunkt wie das Lacton, nämlich 242°, was auf eine Wasserabspaltung durch die Hitze schliessen lässt.

0,1897 Grm. gaben bei 14° und 755,2 Mm. 10 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NO_2OHCO_2H$:
N	6,26	6,01 %.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_5NO_2OCO_2Ca + 5^1/_2H_2O$, erhalten wie das entsprechende Chloroxynaphtoat, bildete einen aus feinen, gelbrothen Nadeln bestehenden Niederschlag, der auch in heissem Wasser sehr schwer löslich war.

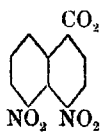
0,4322 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 150° 0,1172 Grm. H_2O = 27,11 %; ber. 26,75 % H_2O; der Rückstand, 0,3150 Grm., gab 0,1474 Grm. $CaSO_4$ = 13,77 % Ca; ber. 14,76 % Ca.

Der Calciumgehalt war hier wie bei der Chloroxysäure etwas zu gering, wahrscheinlich durch die Gegenwart des sauren Salzes $(C_{10}H_5NO_2OHCO_2)_2Ca$ verursacht.

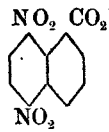
In der Hoffnung, dieses saure Salz zu bekommen, habe ich die Säure selbst mit Wasser und Calciumcarbonat erhitzt, ohne jedoch dasselbe in hinreichender Menge zu erhalten.

Schlussbemerkungen.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, dass in der α-Naphtoësäure die in dem anderen Benzolring, mit Bezug auf die Carboxylgruppe, befindlichen α-Stellen, also 1′ und 4′, am meisten substitutionsfähig sind; es hat sich nämlich herausgestellt, dass beim Nitriren nur diese Stellen besetzt werden und zwar, wie es scheint, in gleichem Maasse. Auch beim Chloriren werden nur ähnliche Monoderivate (1, 1′) und (1, 4′) erhalten, und es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, andere Monoderivate zu bekommen. Von den Dinitroderivaten sind bis jetzt nur solche bekannt, die von der Mononitrosäure (1, 4′) deriviren, und zwar bildet sich am leichtesten und in weitaus gröster Menge die Säure:



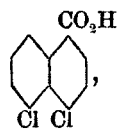
und nebenbei



also Verbindungen, die nur in α-Stellungen substituirt sind. Ausserdem bildet sich auch beim Nitriren der Mononitrosäure (1, 4′) noch eine andere Dinitro-α-naphtoësäure, die ihre zweite Nitrogruppe in irgend einer β-Stellung enthalten muss. Von den Dichlorderivaten ist augenblicklich nur eins bekannt, nämlich:



, dagegen ist die Säure



,

welche dem am leichtesten zu erhaltenden Dinitroderivat entsprechen würde, noch nicht dargestellt worden.

Von den drei bekannten Trinitro-α-naphtoësäuren derivirt die eine von der Perinitrosäure (1, 1′) und die zwei übrigen von der Dinitrosäure (CO_2H, NO_2, NO_2: 1, 4, 4′).

Wie vorauszusehen ist, beeinflusst die Stellung der eingetretenen Gruppe die Eigenschaften der Verbindung, was besonders bei einigen Nitroderivaten augenfällig ist. In der Perinitro-α-naphtoësäure ist durch die hinzugetretene Nitrogruppe die Bindung der Carboxylgruppe sehr gelockert worden, indem starke Salpetersäure dieselbe schon ziemlich leicht austreibt. Gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure zeigt diese Nitrosäure ein eigenthümliches Verhalten, weil die genannten Säuren für sich allein sowohl halogensubstituirend wie auch reducirend einwirken; die Perinitrosäure verhält sich in dieser Beziehung daher wie das Chinon. Die isomere Nitrosäure (1, 4′) ist ganz indifferent gegen die beiden Wasserstoffsäuren. Aus der Perinitro-α-naphtoësäure lassen sich die Alkyläther nicht durch den Alkohol und Chlorwasserstoffgas darstellen, was dagegen für die Aether der isomeren Säure leicht gelingt. Die Periamido-α-naphtoësäure geht ungemein leicht, sogar leichter als die meisten Orthoamidocarbonsäuren, in ihr inneres Anhydrid, das Naphtostyril, über. Die Säure lässt sich leicht diazotiren und kann dadurch in die Perioxy-α-naphtoësäure übergeführt werden.

Die Nitrosäure (1, 4′) hält die Carboxylgruppe sehr fest gebunden, und aus ihr lassen sich mehrere Dinitrosäuren gewinnen, von denen eine mit der Zusammensetzung:

$$(CO_2H,\ NO_2,\ NO_2:\ 1,\ 4,\ 4'),$$

in Folge der Peristellung der beiden Nitrogruppen, beim Reduciren verschiedene, theilweise sehr eigenthümliche Verbindungen giebt. Die Diamidosäure selbst ist sehr unbeständig und verliert schon bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Kohlendioxyd und geht in das entsprechende Diamidonaphtalin (1, 1′) über. Die Amidosäure (1, 4′) kann zwar diazotirt werden, ich habe aber noch nicht die entsprechende Oxy-α-naphtoësäure daraus erhalten können, vielmehr haben sich immer bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen intermediäre stickstoffhaltige Produkte gebildet, deren Natur und Zusammensetzung nicht hinreichend aufgeklärt sind, und welche daher in der obigen Darlegung keinen Platz gefunden haben.

Während Chlor in einer Eisessiglösung der Periamido-α-naphtoësäure chlorirte Naphtostyrile, besonders das Dichlornaphtostyril, erzeugt, greift das Chlor in die Amidosäure (1, 4') unter denselben Verhältnissen ganz anders ein, indem die Amidogruppe eliminirt wird, und als Hauptprodukt das Dichlorderivat einer Naphtochinoncarbonsäure entsteht.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juli 1888.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur;

von

P. W. Abenius und O. Widman.

In der Absicht, eine neue Methode für die Darstellung des o-Amidobenzylalkohols aufzufinden, haben wir die Einwirkung des Broms auf das o-Toluidin (resp. o-Acettoluid) in der Hitze untersucht. Da kochendes Toluol bekanntlich von Chlor oder Brom in der Weise leicht angegriffen wird, dass das Halogen in die Seitenkette eintritt, so konnte man erwarten, dass sich o-Toluidin in gleicher Weise bromiren lassen werde, unter Bildung von o-Amidobenzylbromid, welches nachher sehr leicht in o-Amidobenzylalkohol übergeführt werden könnte.

Es zeigte sich indessen schon bei dem ersten Versuch, dass sich das o-Toluidin selbst zu einer directen Bromirung nicht eignet. Der gebildete Bromwasserstoff verbindet sich nämlich mit dem Toluidin zu einem Hydrobromat, welches erstarrt. Nachdem die Masse bald fest geworden ist, findet kaum eine Einwirkung statt, oder wird in jedem Falle innerhalb der Reactionsmasse sehr ungleich vertheilt. Deshalb

wandten wir in allen folgenden Versuchen die Acetylverbindung an, welche bei höherer Temperatur schmilzt und ein Produkt ergiebt, welches während der ganzen Reaction geschmolzen bleibt. Ausserdem wurde immer mehr als ein Molekül Brom zugesetzt. Es ergab sich nämlich schon bei den ersten Versuchen, dass, wenn auch nur ein Molekül Brom angewandt wurde, ein Theil des Produktes höher — bis zum Tribromderivat — bromirt worden war, und dass übrigens die niedrigeren Bromverbindungen ihrer niedrigeren Schmelzpunkte wegen äusserst schwierig zu isoliren und zu reinigen waren, was hinsichtlich der Tribromderivate mit keinen besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Die höhere Bromirung konnte übrigens nicht verhindern, unsere Zwecke zu erreichen, wenn auch die Methode dadurch etwas umständlicher werden musste. Man konnte nämlich durch Kochen mit Sodalauge das Brom der Seitenkette gegen Hydroxyl austauschen und darauf durch Reduction die in den Benzolkern eingetretenen Bromatome eliminiren. Bei den Versuchen sind also drei Moleküle Brom angewandt worden. Irgend ein Tetrabromderivat wird niemals gebildet.

Während des Ganges der Untersuchung hat es sich indessen erwiesen, dass das angestrebte Ziel nicht auf diese Weise zu erreichen ist. Die Reaction verläuft in der That in ganz anderer Weise.[1])

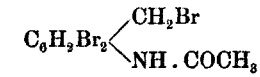
---

[1]) Hierbei will ich bemerken, dass ich bei einigen vorläufigen Versuchen, welche vor unserer gemeinschaftlichen Arbeit begonnen wurden, einen schön krystallisirten Körper bei der Bromirung des Acettoluids erhielt, welcher unzweifelhaft nach der Formel

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2Br\\NH_2\end{cases}$$

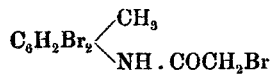
zusammengesetzt war. Diese Verbindung ging beim blossen Erwärmen mit Alkohol unter Freiwerden von Bromwasserstoff in einen neuen Körper über, welcher bei 196° schmolz, in schönen, stark glänzenden, platten Nadeln krystallisirte und bei der Analyse sich als Dibromamidobenzyläthyläther: $C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$ erwies. Es zeigte sich indessen später, dass das angewandte o-Toluidin nicht rein, sondern

Wenn man Brom auf o-Acettoluid bei 160° einwirken lässt, so wird freilich ein Körper gebildet, welcher bei der Analyse eine Zusammensetzung zeigt, welche der Formel:



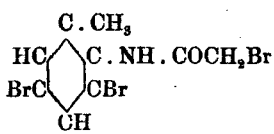
entspricht und auch in Uebereinstimmung hiermit ein beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge leicht zu eliminirendes Bromatom enthält.

Das Brom ist aber nicht in das Methyl, sondern in die Acetylgruppe eingetreten. Der bei der Reaction gebildete Körper ist deshalb in der That ein Bromacetdibrom-o-toluid:



Die Untersuchung hat somit nicht dahin geführt, den o-Amidobenzylalkohol darzustellen, sie hat aber, wie wir im folgenden Aufsatze zeigen werden, zu anderen Ergebnissen geführt, welche wohl ein gewisses Interesse beanspruchen können.

Bromacetdibrom-o-toluid:



o-Acettoluid wurde in Portionen von 10 Grm. auf 160° erwärmt und tropfenweise unter Schütteln mit 3 Mol. (32 Grm.) Brom versetzt. Während des Verlaufes der Reaction entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Nachdem alles

---

durch p-Toluidin stark verunreinigt war. Man hat deshalb Grund anzunehmen, dass die erhaltenen Derivate der Parareihe angehören. Jedoch haben wir sie bei der Wiederholung der Versuche mit reinem p-Toluidin nicht wieder erhalten können. Es scheint daher, als verhielte sich eine Mischung von o- und p-Toluidin in anderer Weise als jedes der reinen Toluidine für sich. O. Widman.

Brom zugesetzt worden ist, und das Produkt erkaltet ist, besteht die Masse aus einem harten, spröden, schwarzen Harz. Bei der Behandlung mit Chloroform wird leicht, besonders nach der Concentration, ein Brei von prismatischen, mit einem Oel gemischten Nadeln abgeschieden. Am besten wird der feste Körper durch Umkrystallisationen aus Eisessig gereinigt. Die Mutterlaugen besitzen einen äusserst scharfen, zu Thränen reizenden Geruch (Bromessigsäure?). Der ganz reine Körper schmilzt bei 207° und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Er ist in kochendem Eisessig und in Chloroform ziemlich leicht löslich, löst sich aber schwer selbst in kochendem Alkohol, in Benzol etwas leichter als in Alkohol.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	27,98	27,97 %
H_8	8	2,07	2,44 „
Br_2	240	62,17	62,32 „
N	14	3,63	—
O	16	4,15	—
	386	100,00	

Dass die Verbindung in der That die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, geht aus den Reactionen hervor, welche im Folgenden näher beschrieben sind. Ausserdem haben wir, um die Constitution ganz unzweifelhaft zu machen, die Verbindung synthetisch durch Behandeln des Dibrom-o-toluidins (siehe unten) mit Monobromacetylchlorid nach folgender Reaction:

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + CH_2Br.COCl = C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH.COCH_2Br\end{matrix} + HCl$$

dargestellt.

Werden diese zwei Körper mit einander vermischt, so tritt bald eine lebhafte Reaction unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt das Produkt constant bei 207° und erscheint in feinen, weissen Nadeln, welche den bei der Bromirung des o-Acettoluids erhaltenen ganz ähnlich sind.

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit alkoholischer Kalilauge.

Wenn das Bromacetdibrom-o-toluid eine Stunde lang mit einer genau abgewogenen Menge alkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH auf 1 Mol. $C_9H_8Br_2NO$) behandelt wird, so krystallisirt schon während des Kochens ein schwer löslicher Körper aus, welcher durch Austritt von einem Molekül HBr entstanden und somit nach der Formel: $C_9H_7Br_2NO$ zusammengesetzt ist, über dessen Constitution und Eigenschaften aber wir erst in der folgenden Abhandlung berichten werden.

Wird dagegen derselbe Körper schon von Anfang an mit einem beträchtlichen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich zwar Krystalle ab, in diesem Falle aber nur von Bromkalium. Nach beendeter Einwirkung wurde der Alkohol grösstentheils verdampft, Wasser zugegossen, und die so erhaltene, milchige Flüssigkeit der Destillation in einem kräftigen Dampfstrom unterworfen. Hierbei ging ein milchiges Destillat über, das bald weisse, bei 46°—47° schmelzende Krystallnadeln absetzte.

Ganz denselben Körper erhält man auch, wenn man mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge das Harz kocht, welches in den Mutterlaugen von dem Bromacetdibromtoluid zurück bleibt, und das Produkt der Destillation im Dampfstrom unterwirft.

Dieselbe Verbindung haben wir noch auf eine dritte Weise bekommen, wie unten näher angegeben werden wird.

Die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	60,38	60,14 %.

Der Körper ist ersichtlich nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH . COCH_2Br + KOH = C_7H_5Br_2 . NH_2 + KO . C_2H_2BrO,$$

gebildet und stellt ein Dibrom-o-toluidin dar. Die Verbindung ist eine Base. Sie löst sich ziemlich leicht in

Salzsäure, und die Lösung giebt beim Zusatze von Platinchloridlösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Dibromtoluidinchloroplatinat,

$$[C_7H_5Br_2NH_3Cl]_2PtCl_4.$$

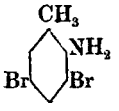
	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Pt	20,66	20,59	20,45	20,64 %.

Die Substanz war in der Analyse 1 aus reinem Bromacetyldibromtoluid, in 2 aus dem Harz dargestellt worden.

Dieses Dibrom-o-toluidin ist ohne Zweifel mit demjenigen identisch, welches Wroblevsky[1]) und Nevile und Winther[2]) durch Einleiten von Bromdämpfen in o-Toluidinhydrochlorat dargestellt haben. Da dieses durch Einwirkung von Aethylnitrit in symmetrisches Dibromtoluol:

$$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{B}r.\overset{5}{B}r$$

übergeht, so muss die fragliche Verbindung folgender Constitutionsformel gemäss zusammengesetzt sein:



Diacetyldibrom-o-toluid: $C_6H_2Br_2.CH_3.N(COCH_3)_2$. Wenn man das Dibromtoluidin während einer Stunde mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid kocht und das Produkt darauf mehrmals nach jedesmaligem Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft, so erhält man einen Körper, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in weissen, zu Ballen vereinigten, bei 88° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften stimmen mit oben angegebener Formel überein.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	37,82	37,62 %
H_{11}	11	3,15	3,91 „
Br_2	160	45,84	45,39 „
N	14	4,02	—
O_2	32	9,17	—
	349	100,00	

[1]) Ann. Chem. **168**, 187.

[2]) Ber. **13**, 966.

Wird aber das Dibromtoluidin mit Essigsäureanhydrid nur ganz gelinde erwärmt, bis die Reaction eintritt und dann gleich das überschüssige Säureanhydrid mit Alkohol zerstört, so erhält man einen Körper, der bei 200° schmilzt. Diesen haben wir zwar nicht analysirt, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die Verbindung das Monoacetyldibrom-o-toluid: $C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH . COCH_3$ ist.

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit Acetamid.

Bevor wir noch gefunden hatten, dass das Bromatom bei der Bromirung des erhitzten Acet-o-toluids in die Acetylgruppe eintritt, behandelten wir den Körper, welcher sich später als Bromacetdibromtoluid erwies, welchen wir aber für o-Acetamidodibrombenzylbromid:

$$C_6H_2Br_2 . \overset{1}{C}H_2Br . \overset{2}{N}H . COCH_3$$

hielten, mit Acetamid, um auf diese Weise einen Körper:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2 . NH . COCH_3\\ NH . COCH_3\end{cases}$$ oder vielmehr $$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2 . NH\\ N : C . CH_3\end{cases}$$

zu erzielen. Da nun das Material aus Bromacetdibrom-o-toluid bestand, so sollte die Behandlung mit Acetamid statt dessen eine Verbindung:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\ NHCO . CH_2 . NH . COCH_3\end{cases}$$

gegeben haben. Es hat sich indessen erwiesen, dass die Reaction einen anderen Verlauf nimmt, und zwar unter Bildung von

Acetylglykolyldibrom-o-toluid:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\ NH . CO . CH_2 . O . COCH_3\end{cases}$$

Ganz reines Bromacetdibromtoluid wurde in Portionen von 2 Grm. mit der etwa dreifachen Menge Acetamid im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Temperatur wurde langsam auf 150°—170° gesteigert, indem das Erhitzen gleich unterbrochen wurde, sobald Braunfärbung eintrat. Das Produkt

wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, wobei überschüssiges Acetamid und freigemachter Bromwasserstoff in Lösung gingen. Das ungelöste wurde dann aus warmem Alkohol, worin die Verbindung leicht löslich ist, umkrystallisirt. Wenn die Bromacetylverbindung nicht vollständig zersetzt worden war, so konnte das in der Reactionsmasse Zurückgebliebene hierbei leicht weggeschafft werden, da diese Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die neue Substanz krystallisirt aus warmem Alkohol in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	36,17	35,56 %
H_{11}	11	3,01	3,49 „
N	14	3,83	4,05 „
Br_2	160	43,84	43,40 %—43,04 %
O_3	48	13,15	—
	365	100,00	

Diese Analysenzahlen zeigen, dass die Verbindung unmöglich mehr als ein Atom Stickstoff enthalten kann. Dass sie wirklich trotz der auffallenden Bildungsweise ein Acetylglykolyldibromtoluid darstellt, geht am deutlichsten daraus hervor, dass wir ganz denselben Körper durch Kochen des Bromacetdibromtoluids mit Silberacetat erhalten haben.

Zu einer kochenden Eisessiglösung von Bromacetdibromtoluid wurde eben gefälltes und ausgewaschenes Silberoxyd zugesetzt und danach das Kochen etwa 20 Minuten unterhalten. Nach dem Erkalten der Lösung wurden einige Tropfen Salzsäure zugegossen, und der Silberniederschlag abfiltrirt. Die Lösung wurde verdampft, mit Wasser verdünnt, und der dabei abgeschiedene, weisse Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei 172° und stimmten mit der eben beschriebenen Acetylglykolylverbindung in allen Beziehungen überein.

Zu demselben Schlusse führen auch die folgenden Reactionen des bei der Anwendung von Acetamid erhaltenen Präparats:

1. Die Verbindung wird von verdünnter Kalilauge unter Bildung von Glykolyldibromtoluid gelöst:

$$C_7H_5Br_2 . NH . COCH_2O . COCH_3 + KOH.$$

2. Wird die Verbindung mit kleineren Mengen von Salzsäure vorsichtig gekocht, so entsteht ebenso Glykolyldibromtoluid.

3. Kocht man dagegen dieselbe Verbindung lange mit einem grossen Ueberschuss an Salzsäure, so geht die Zersetzung weiter unter Bildung von Dibrom-o-toluidin, Essigsäure und Glykolsäure:

$$C_7H_5Br_2 . \begin{matrix} NH \\ H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COCH_2O \\ OH \quad H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COCH_3 \\ OH \end{matrix}.$$

Bei dem Kochen mit starker Salzsäure löst sich das Acetylglykolyldibromtoluid sehr träge. Nachdem alles in Lösung gebracht worden ist, und die verdünnte Lösung kalt geworden, krystallisirt ein Körper in langen, feinen Nadeln aus, welche bei etwa 155°—160° nicht scharf schmelzen. Dieser stellt ein Gemisch von Glykolyldibromtoluid und Dibromtoluidin dar. Wenn der Körper der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wird, setzt nämlich das Destillat weisse Nadeln ab, welche bei 46°—47° schmelzen und dem oben beschriebenen Dibromtoluidin ganz ähnlich sind. Dieser Körper löst sich auch leicht in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches dem oben beschriebenen Chloroplatinat ähnelt und dieselbe Zusammensetzung hat (siehe die oben angeführte Analyse 3, welche mit diesem Präparate ausgeführt ist).

Was nun die Bildung des Acetylglykolyldibromtoluids beim Erhitzen der Bromacetylverbindung mit Acetamid anlangt, so war uns diese Reaction damals, da wir schon vor 2 Jahren die Beobachtung machten, sehr auffallend, umsomehr als Rudolph[1]) gefunden hatte, dass Benzylchlorid beim Erhitzen mit Acetamid, wie zu erwarten, Benzylacetamid: $C_6H_5 . CH_2 . NH . COCH_3$, ergiebt. Die Beobachtung von E. Lellmann und E. Stickel[2]), dass p-Nitrobenzyl-

[1]) Ber. **12**, 1297.
[2]) Das. **19**, 1604.

chlorid beim Behandeln mit Acetamid in p-Nitrobenzylacetat: $C_6H_4 . NO_2 . CH_2 . O . COCH_3$, übergeht, war nämlich, als unsere Untersuchung in diesem Theile abgeschlossen worden war, noch nicht publicirt. Indessen haben die letztgenannten Chemiker keinen Versuch gemacht, die eigenthümliche Reaction zu erklären. Uns scheint die einzige Möglichkeit zu einer Erklärung des Reactionsverlaufes in der Annahme zu liegen, dass das Acetamid während der Reaction in Ammoniumacetat und Acetonitril umgelagert wird, und dass sich jenes mit dem Bromide umsetzt nach folgenden Gleichungen:

1. $2(CH_3CO . NH_2) = CH_3CO . ONH_4 + CH_3 . CN,$

2. $C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH . COCH_2Br\end{matrix} + NH_4O . COCH_3 =$

$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH . COCH_2 . O . COCH_3\end{matrix} + NH_4Br.$

Glykolyldibrom-o-toluid:

$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH . COCH_2 . OH.\end{matrix}$

Wird das Acetylglykolyldibromtoluid mit reinem Wasser gekocht, so scheint es keine Veränderung zu erleiden. Setzt man aber etwas Kalilauge hinzu, so wird es langsam gelöst. Beim Erkalten setzt diese Lösung farblose Blätter mit etwas gekrümmten Kanten ab. Wird der Körper aber mit starker Kalilauge behandelt, so löst er sich nicht, setzt sich aber zu ähnlichen, blättrigen Krystallen um.

Lässt man die erhaltene Verbindung aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisiren, so scheidet sie sich daraus in zusammengeballten, kleinen, feinen, farblosen Nadeln ab, welche constant bei 182° schmelzen und die Zusammensetzung eines Glykolyldibromtoluids besitzen.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	33,44	33,78 %
H_9	9	2,79	3,22 „
Br_2	160	49,54	49,12 %—49,84 %
N	14	4,33	—
O_2	32	9,90	—
	323	100,00	

Wie oben erwähnt, wird das Glykolyldibromtoluid auch beim Erhitzen der Acetylverbindung mit schwacher Salzsäure gebildet. Wenn eine kleinere Menge Acetylverbindung mit viel Wasser und etwas Salzsäure übergossen, und die Mischung gekocht wird, bis alles in Lösung gegangen ist, so krystallisirt das Glykolyldibromtoluid beim Erkalten in kleinen, bei 182° schmelzenden Nadeln heraus.

Das Glykolyldibromtoluid löst sich ziemlich leicht in verdünnter Kalilauge, viel leichter als in Wasser. Giesst man Salzsäure zu der noch heissen Kalilösung, bis saure Reaction eintritt, so fällt der Körper gleich heraus. Es scheint deshalb, als könnte sich die Glykolylverbindung mit Alkalien verbinden, wenn auch die entstandenen Salze nur in Lösung beständig sind. Man muss sich dabei z. B. das Kaliumsalz nach der Formel:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\ NH.COCH_2.OK\end{cases}$$

zusammengesetzt denken.

Uebrigens wird auch das Glykolyldibromtoluid durch die

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit Sodalösung

gebildet.

Die Bromacetylverbindung wird nur langsam von siedender Sodalauge angegriffen, wahrscheinlich weil sie darin so gut wie unlöslich ist. Nach längerem Kochen giebt jedoch die Lösung starke Bromreaction mit Silbersalz. Als nach 6 Stunden das Kochen unterbrochen wurde, war theils ein grobkörniger Bodensatz, welcher unter Gasentwicklung bei etwa 150° schmolz, der aber nicht weiter untersucht worden ist, theils feine, perlmutterglänzende Blätter gebildet, welche bei der Krystallisation aus Alkohol in zusammengeballte, bei 182° schmelzende, feine Nadeln übergingen. Diese Verbindung zeigt eine vollständige Uebereinstimmung mit dem eben beschriebenen Glykolyldibromtoluid und ist ohne Zweifel damit identisch.

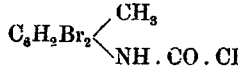
Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins;

von

P. W. Abenius und O. Widman.

Wie in vorstehender Abhandlung erwähnt, zerfällt das Bromacetdibrom-o-toluid:



in Dibromtoluidin und Monobromessigsäure, wenn es mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge gekocht wird. Wenn man aber eine genau abgewogene, einem Molekül KOH auf ein Molekül $C_9H_8Br_3NO$ entsprechende Menge Kalihydrat, gelöst in ziemlich viel Alkohol, zusetzt und die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, so wird zuerst eine klare Lösung erhalten, dann aber scheidet sich während des Kochens eine beträchtliche Menge Krystalle ab. Werden diese nach dem Erkalten der Lösung auf das Filter gebracht und zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, bis alles Bromkalium entfernt worden ist, so wird dann schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig eine neue Verbindung in ganz reinem Zustande erhalten.

Der Körper ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, wird aber ziemlich leicht von Eisessig aufgenommen und krystallisirt daraus in farblosen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Blättern, welche bei langsamer Krystallisation länglich werden und in monokline Prismen mit stark entwickelten Ebenen und Hemidoma übergehen. Die Substanz schmilzt scharf bei 277°.

Die Analyse zeigte die Zusammensetzung $C_9H_7Br_2NO$.

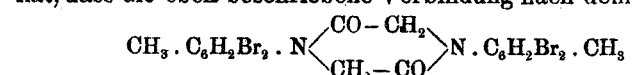
	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	35,41	35,40 %
H_7	7	2,29	2,72 „
Br_2	160	52,46	52,43 % — 52,59 % — 52,63 %
N	14	4,59	—
O	16	5,25	—
	305	100,00	

Die Verbindung ist aus dem Bromacetdibrom-o-toluid durch Austritt von einem Mol. Bromwasserstoff nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_9H_8Br_3NO + KOH = C_9H_7Br_2NO + KBr + H_2O.$$

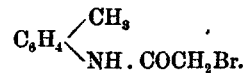
Sie ist hinsichtlich ihren chemischen Verhaltens ganz indifferent, löst sich weder in Alkalien, noch in starken Mineralsäuren und wird auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Was die Constitution des neuen Körpers anbelangt, so war unter Zugrundelegung des möglichst einfachen Molekulargewichts nur eine Auffassung von dem Verlauf der Reaction annehmbar, nämlich dass das Bromatom des Bromacetyls sich mit einem Wasserstoffatom der in der Orthostellung befindlichen Methylgruppe verbunden hatte und dass auf diese Weise ein Zusammenschliessen der Kohlenstoffatome der Acetylgruppe und des Methyls stattgefunden hätte unter Bildung eines Dibromhydrocarbostyrils. Da indessen keine Verbindung von dieser Zusammensetzung bekannt, und es auch nicht sehr wahrscheinlich war, dass die Bromatome bei einer Bromirung des Hydrocarbostyrils in gerade dieselben Stellungen eintreten würden, welche in dem in vorstehender Abhandlung beschriebenen Dibrom-o-toluidin von Brom besetzt sind, so haben wir auf die Hoffnung verzichtet, die Constitution der fraglichen Verbindung auf directem Wege zu ermitteln. Dieses Ziel konnte man aber auf indirecte Weise erreichen durch ein allgemeineres Studium der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf aromatische Bromacetamidoderivate und speciell durch die Erforschung von der Constitution der Verbindung, welche in analoger Weise entstehen sollte, wenn man das Bromacet-o-toluid statt des Bromacetdibrom-o-toluids mit einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge behandelte. Dieser Weg hat in der That zum Ziele geführt, wie wir im Folgenden zeigen werden. Wir bemerken schon jetzt, dass diese Untersuchung ergeben hat, dass die eben beschriebene Verbindung nach dem Schema:



zusammengesetzt ist.

Bromacet-o-toluid:



Die Darstellung dieses Körpers stiess anfangs auf Schwierigkeiten. Wir versuchten zuerst die Verbindung zu erhalten durch Erhitzen des bromessigsauren o-Toluidins mit Phosphorsäureanhydrid nach der Methode Cech's[1]), das Chloracetanilid darzustellen. Es ergab sich dabei, dass zwar etwas Bromacettoluid gebildet wird, dass aber der grössere Theil verharzt, und dass das Produkt schwierig zu reinigen ist.

Wir stellten deshalb Bromacetylchlorid dar und liessen dieses in Aetherlösung auf 2 Mol. o-Toluidin, auch in Aether gelöst, einwirken. Auch nun erhielten wir jedoch ein mit Harz verunreinigtes Produkt, welches kaum zu reinigen war.

Die beste Aussicht, ein reines Bromacetylderivat in guter Ausbeute zu erhalten, bot ohne Zweifel die Anwendung von Monobromessigsäureanhydrid dar. Mehrere Versuche, dieses darzustellen, ergaben aber kein befriedigendes Resultat. Bei dem Kochen des Bromessigsäurebromids mit Bromessigsäure z. B. wurde zwar ein wenig Anhydrid gebildet, aber in so kleiner Menge, dass die Methode als unbrauchbar angesehen werden muss.

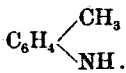
Das Verfahren, welches sich schliesslich als das zweckmässigste erwiesen hat, ist das folgende. Benzollösungen von Bromessigsäurebromid (1 Mol.) und o-Toluidin (2 Mol.) wurden unter Kühlung mittelst kaltem Wasser vorsichtig mit einander gemischt. Dabei fiel bald ein reichlicher Niederschlag von Toluidinhydrobromat aus. Das Benzol wurde ohne Erwärmen verdunstet, das Hydrobromat durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt, und die rückständige, rein weisse, feste Masse ausgepresst und aus einer Mischung von gleichen Volumen Wasser und Alkohol krystallisirt. Der Körper stellt feine, weisse Nadeln dar, welche schon nach einer

[1]) Ber. 10, 1376.

Krystallisation constant bei 113° schmelzen. Die Substanz reizt stark zum Niesen und verursacht Schnupfen.

	Berechnet für $C_9H_{10}BrNO$:	Gefunden:
Br	35,09	35,13 %.

Chloracet-o-toluid:



wurde auf ganz dieselbe Weise aus Chloracetylchlorid und o-Toluidin dargestellt. Die Eigenschaften stimmen in allen Beziehungen mit denen des entsprechenden Bromacetylderivats überein. Sogar die Schmelzpunkte weichen nur um 1°—2° voneinander ab. Der Schmelzpunkt des Chloracet-o-toluids liegt nämlich bei 111°—112°.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	58,85	58,55 %
H_{10}	10	5,45	5,67 „
Cl	35,5	19,35	19,38 „
N	14	7,63	—
O	16	8,72	—
	183,5	100,00	

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Brom- und Chloracet-o-toluid.

Wenn das Brom- oder Chloracetylderivat des o-Toluidins mit alkoholischer Kalilauge[1]) gemengt, und die Mischung erwärmt wird, so tritt die Reaction ein, schon ehe der Alkohol ins Sieden gerathen ist, indem Brom-(Chlor-)Kalium ausfällt. Die Lösung wird im Wasserbade während 5—10 Minuten erwärmt und dann zur Trockne verdampft. Hierbei bleibt ein öliges Produkt zurück, welches zuweilen direct erstarrt, gewöhnlich aber flüssig bleibt. In jedem Falle wird es mit Wasser behandelt, welches das Kaliumsalz löst, und darauf mit Aether geschüttelt. Hierbei scheidet sich bald ein fester, weisser, krystallinischer Körper ab, indem der Aether ein bei der Reaction als Nebenprodukt gebildetes

[1]) Es hat sich zweckmässig erwiesen, etwas mehr als 1 Mol. KOH auf 1 Mol. $C_9H_{10}BrNO$ anzuwenden.

Oel löst, welches die Krystallisation des festen Körpers verhindert. Die Krystalle werden nun abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei werden wohl ausgebildete, farblose, langgestreckte Tafeln erhalten, welche constant bei 159°—160° schmelzen. Bei der Analyse zeigte sich die Verbindung nach der Formel C_9H_9NO zusammengesetzt:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	73,47	72,78 %
H_9	9	6,13	6,56 „
N	14	9,52	9,51 „
O	16	10,88	—
	147	100,00	

Was die Ausbeute an reiner Substanz betrifft, so beträgt sie bei gut gelungener Reaction etwa $^1/_3$ von der berechneten. Bemerkenswerth ist, dass wir eine viel schlechtere Ausbeute bekamen, als das angewendete Bromacettoluid längere Zeit (ein paar Monate) liegen geblieben war, ehe es verarbeitet wurde.

Die Verbindung ist sowohl gegen verdünnte Säuren als Basen ganz indifferent. Von Kalilauge wird sie auch nicht beim Kochen gelöst und erleidet dadurch überhaupt keine Veränderung. In gewöhnlichen Säuren ist sie auch nicht löslich. In kalter, rauchender Salzsäure wird der Körper gelöst, krystallisirt aber beim Zusatze von wenig Wasser unverändert heraus mit ganz demselben Schmelzpunkte 159° —160°. Bei starker Erhitzung destillirt er, wie es scheint, ohne Zersetzung. Wie viel auch diese Eigenschaften an die des Hydrocarbostyrils erinnern, was uns auch anfangs zu der Ueberzeugung führte, dass wir diesen Körper wirklich unter den Händen hatten[1]), sind die beiden Körper jedoch nicht miteinander identisch, was schon aus der Zusammensetzung der Chloroplatinate hervorgeht.

---

[1]) Der Schmelzpunkt des Hydrocarbostyrils wird von Glaser u. Buchanan, wie auch in den älteren Handbüchern, bei 160° liegend angegeben, liegt aber in der That bei 163°.

Chloroplatinat der aus Bromacet-o-toluid erhaltenen Verbindung: $[C_{18}H_{18}N_2O_2 . HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Wenn die Verbindung, in warmer, rauchender Salzsäure gelöst, mit einer warmen, stark sauren Platinchloridlösung zusammengebracht wird, so krystallisirt sofort ein gelbes Salz in breiten Prismen aus, welche sehr wohl ausgebildet sind, wenn die Lösung ziemlich verdünnt war. Der Körper schmilzt bei 176° und verliert nichts an Gewicht bei 110°. Bei 120° beginnt aber Wasser und Chlorwasserstoff sehr langsam zu entweichen.[1])

	Ber. f. $[C_{18}H_{19}N_2O_2Cl]_2PtCl_4+4H_2O$:	Gefunden:
Cl	19,93	20,13 %
Pt	18,15	18,31 %—18,35 %.

Die beiden Platinbestimmungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt. Bei der Darstellung des einen war ein grosser Ueberschuss an Platinchlorid vorhanden. Wie aus den Analysen erhellt, enthält das Hydrochlorat, welches in dem Chloroplatinate als constituirender Bestandtheil zugegen ist, nur ein Atom Chlor auf 18 Kohlenstoffatome. Dieses beweist, dass das Molekül der Verbindung 18 Kohlenstoffatome enthält, also $C_{18}H_{18}N_2O_2$ zusammengesetzt ist und

---

[1]) Zum Vergleich haben wir das früher nicht beschriebene Chloroplatinat des Hydrocarbostyrils $[C_9H_9NO . HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ dargestellt. Wenn das aus der o-Nitrozimmtsäure bereitete Hydrocarbostyril in erwärmter, rauchender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer warmen, mit Salzsäure versetzten Platinchloridlösung gemischt wird, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag. Wird aber die Lösung in der Wärme concentirt, so krystallisirt beim Erkalten ein gelbes Salz in schönen, wohl ausgebildeten, fast rechtwinkligen Tafeln aus, welche bei 172° schmelzen.

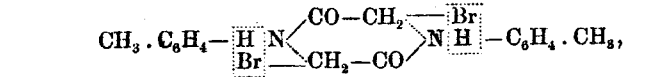
	Ber. f. $[C_9H_{10}NOCl]_2PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:
Pt	26,30	26,39 %

Das Salz krystallisirt somit, wie bei den Chinolinderivaten gewöhnlich, mit zwei Molekülen Wasser. Die directe Wasserbestimmung misslang, weil ein Theil des Chlorwasserstoffs gleichzeitig mit dem Wasser weggeht. Die Gewichtsabnahme beim Trocknen bei 110° fiel zufolge dessen auch zu hoch aus (gef. 5,78 %, ber. 4,87 %).

dass die Verbindung, obschon 2 Stickstoffatome enthaltend, doch eine einsäurige Base ist.

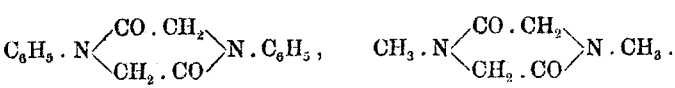
Zu demselben Resultate hat auch die Untersuchung über das Verhalten des fraglichen Körpers beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge geführt. Wie unten näher beschrieben werden soll, liefert nämlich der Körper bei dieser Behandlung eine neue Verbindung, welche sowohl Säure als Base ist und die Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}N_2O_2 . H_2O$ besitzt.

Unter solchen Verhältnissen liegt es am nächsten anzunehmen, dass die Bildung des fraglichen Körpers nach folgendem Schema vor sich gegangen ist:



d. h. dass sich die zwei Bromatome in zwei Molekülen Bromacet-o-toluid mit den an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen unter Bildung eines sechsgliedrigen Kerns zusammengeschlossen haben.

Um die Richtigkeit dieser Deutung des Reactionsverlaufes zu prüfen, haben wir mehrere Versuche gemacht, einen Körper synthetisch zu gewinnen, welcher ganz sicher die angegebene Constitution besässe. Verbindungen, welche ohne Zweifel in analoger Weise constituirt sind, haben schon früher P. J. Meyer[1]) durch Erhitzen des Phenylglycins bis auf 140°—150° und Mylius[2]) durch Destillation des Sarkosins dargestellt. Diesen Verbindungen kommen wohl die folgenden Formeln zu:



Wir haben deshalb die Zersetzungsprodukte des o-Tolylglycins beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt untersucht in der Hoffnung, dass ein Anhydrid des o-Tolylglycins in analoger Weise entstehen würde.

[1]) Ber. **10**, 1967.
[2]) Das. **17**, 287.

Die Zersetzung des o-Tolylglycins in der Hitze.

20 Grm. o-Tolylglycin wurden im Schwefelsäurebade auf 200°—210° erhitzt. Dabei ging ausser Wasser ein Oel über, welches in Aether aufgenommen und, nach Trocknen mit Chlorcalcium, destillirt wurde. Das Destillat ging, abgesehen von dem Aether, vollständig bei 205°—207° über und erwies sich dadurch als reines Methyl-o-toluidin. Mit Chlorkalklösung gab es nicht die Rosenstiehl'sche Reaction des o-Toluidins. Mit salpetriger Säure behandelt, ging der Körper in ein öliges Nitrosoderivat über, welches die Liebermann'sche Reaction zeigte. Die Ausbeute an reinem Methyltoluidin entsprach 10%—15% von dem angewendeten o-Tolylglycin. Mit Platinchlorid wurde ein wohl krystallisirendes

Methyl-o-toluidinchloroplatinat:
$[CH_3\ C_6H_4.NH(CH_3).HCl]_2PtCl_4$,

erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,80	29,96 %.

Ausser diesem Destillate bildet sich auch beim Erhitzen des o-Tolylglycins ein in weissen Nadeln krystallisirendes Sublimat, welches sich in dem Retortenhalse absetzt. Dieser Körper ist in kochendem Alkohol oder Benzol sehr schwer löslich, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in glänzenden, bei 254° schmelzenden Nadeln. Sowohl durch den Schmelzpunkt als durch die übrigen Eigenschaften zeigt sich der Körper mit dem schon bekannten o-Ditolylharnstoff: $(CH_3.C_6H_4\ NH)_2CO$ identisch, was auch die Analyse bestätigte. Der Schmelzpunkt desselben wird von Nevile und Winther[1]) bei 243°, von Lachmann[2]) bei 250° und von Barr[3]) bei 256° angegeben.

---

[1]) Ber. 12, 2325. [2]) Das. 12, 1349. [3]) Das. 19, 1769.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	75,00	74,55 %
H_{16}	16	6,67	7,05 „
N_2	28	11,67	11,75 „
O	16	6,66	—
	240	100,00	

In dem in der Retorte gebliebenen Rückstand, welcher aus einem braungefärbten Glas bestand, sollte das Anhydrid des o-Tolylglycins, wenn sich ein solches gebildet hatte, enthalten sein. Trotz wiederholter Versuche haben wir doch keine Verbindung aus der Reactionsmasse isoliren können, deren Eigenschaften denen des Phenylglycinanhydrids oder des oben beschriebenen, bei 159°—160° schmelzenden Körpers analog waren.

Ebenso erfolglos fiel ein Versuch, die erwünschte Wasserabspaltung aus dem o-Tolylglycin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu bewirken, aus.

Das Ziel haben wir endlich durch die Darstellung des Chloracetyl-o-tolylglycins und dessen Erhitzen mit o-Toluidin erreicht.

Chloracetyl-o-tolylglycin:

$$CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix} CO . CH_2Cl \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$$

Lässt man eine Auflösung von Chloracetylchlorid in absolutem Aether zu einer ätherischen Lösung von einer äquivalenten Menge (1 Mol. von jedem) o-Tolylglycin fliessen, so fällt zuerst ein voluminöser Körper aus, welcher nach dem Zusatze von allem Chloracetylchlorid jedoch zum grossen Theil wieder gelöst wird. Nur ein kleinerer Theil bleibt als ein feinkörniger Bodensatz ungelöst. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, wobei ein Oel hinterbleibt, welches bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Der Körper wird dann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

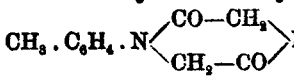
Die Verbindung krystallisirt in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln, welche sich in Alkohol und warmem Benzol leicht, in heissem Wasser schwer, in Petroleumäther aber

fast gar nicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°—117°. Der Körper wird von Alkalien sehr leicht gelöst. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	54,66	54,58 %
H_{12}	12	4,97	5,08 „
N	14	5,80	—
Cl	35,5	14,70	14,69 „
O_2	48	19,87	—
	241,5	100,00	

Behandelt man das o-Tolylglycin in gleicher Weise mit Bromacetylbromid, so entsteht ein mit dieser Verbindung analog zusammengesetztes Bromacetyl-o-tolylglycin, welches auch in schönen, vierseitigen Tafeln krystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin der Körper schwer löslich ist, schmilzt er scharf bei 124°.

Di-o-tolyldiacidihydropiazin:



Das Chloracetyl-o-tolylglycin wurde mit etwas mehr als 2 Mol. o-Toluidin im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt, bis alle Gasentwicklung zu Ende war. Nach dem Erkalten des Produktes war ein Theil in Krystalle übergegangen. Die Masse wurde mit Wasser und wenig Salzsäure behandelt, um überschüssiges Toluidin und Toluidinhydrochlorat wegzuschaffen. Dann wurde der halbfeste Rückstand mit etwas Aether übergossen, wobei er zu einem Brei von tafelförmigen Krystallen erstarrte. Schon nach einer Krystallisation aus Alkohol war die Substanz ganz rein und bestand aus schönen, vierseitigen, langgestreckten Tafeln, die constant bei 160° schmolzen. Die Zusammensetzung entspricht der obigen Formel.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
C	73,47	73,15 %
H	6,13	6,88 „

Die Substanz ist sowohl in Basen als verdünnten Säuren unlöslich. In rauchender Salzsäure löst sie sich, fällt aber

beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Wird die Lösung in rauchender Salzsäure mit einer stark sauren Platinchloridlösung versetzt, so fällt ein in gelben Prismen krystallisirendes Chloroplatinat aus, welches bei 176° schmilzt und nach der Formel:

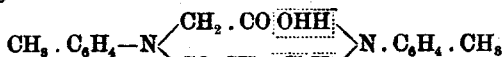
$$[C_{18}H_{18}N_2O_2 . HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$$

zusammengesetzt ist.

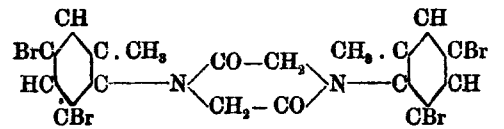
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,15	18,17 %.

Das Wasser entweicht noch nicht bei 110°.

Durch alle diese seine Eigenschaften und Reactionen, wie auch durch sein ganzes übriges Verhalten erweist sich der Körper mit der oben (S. 300) beschriebenen, aus dem Bromacet-o-toluid dargestellten Verbindung ganz identisch. Da es aber keinem Zweifel unterliegt, dass die zuletzt beschriebene Bildungsweise des Körpers nach folgendem Schema:

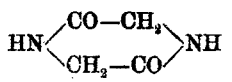


zu formuliren ist, so folgt daraus, dass der Körper unter Zugrundelegung der in einer früheren Abhandlung[1]) vorgeschlagenen Nomenclatur als Di-o-tolyldiacidihydropiazin zu bezeichnen ist, und ebenso dass der oben beschriebene, aus dem Bromacetdibrom-o-toluid in gleicher Weise erhaltene, bei 277° schmelzende Körper ein Didibrom-o-tolyldiacidihydropiazin:



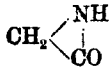
darstellt.

Diese Verbindungen sind also als Derivate des Diacidihydropiazin:



[1]) Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten, dies. Journ. [2] 38, 185 ff.

zu betrachten. Diese Constitution kommt aber aller Wahrscheinlichkeit nach dem von Curtius und Goebel[1]) bei der Zersetzung der Glycinäther mit Wasser erhaltenen „Glycinanhydrid“ zu. Dieselben nehmen freilich an, dass der Körper nach der Formel:



zusammengesetzt ist und zwar, wie es scheint, weil das Resultat einer nicht gut gelungenen Dampfdichtebestimmung (die Substanz wurde theilweise verkohlt) „eine Molekulargrösse ergab, welche dem einfachen Molekül näher stand als dem doppelten.“ Da indessen sowohl die Zusammensetzung des Chloroplatinats: „$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$“ (vergleiche unseres Chloroplatinat, analog geschrieben:

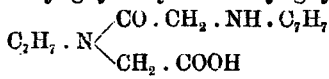
$$(C_7H_7.N.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O)$$

als auch der hohe Schmelzpunkt (275°), wie Curtius und Goebel selbst hervorheben, entschieden für die doppelte Molekulargrösse sprechen, so halten wir es für gut begründet, die Substanz als ein Piazinderivat aufzufassen.

Als ein Derivat dieser Muttersubstanz und zwar als ein Dimethyldiacidihydropiazin ist auch Mylius' „Sarkosinanhydrid“ anzusehen. Wir bemerken nur, dass die Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers sehr gut mit denen unseres Di-o-tolylderivats stimmen. So erhielt Mylius ein Chloroplatinat, welches mit dem oben beschriebenen ganz analog zusammengesetzt ist.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Di-o-tolyldiacidihydropiazin.

Wie schon oben erwähnt, wird die fragliche Verbindung von alkoholischer Kalilauge angegriffen. Verfährt man dabei auf folgende Weise, so erhält man bei dieser Behandlung o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin:



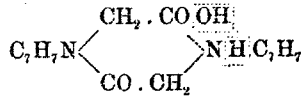
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 173.

2 Grm. Ditolyldiacidihydropiazin werden mit einer alkoholischen Lösung von 4 Grm. Kalihydrat (ber. 0,38 Grm.) übergossen, und die Mischung etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird der Alkohol im Wasserbade verjagt, wobei ein öliges Kaliumsalz hinterbleibt, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein farbloses Oel aus, welches sowohl in einem Ueberschuss an Salzsäure oder anderen stärkeren Mineralsäuren als in Alkalien äusserst leicht löslich ist. Um den Körper zu isoliren, säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an und extrahirt mit Aether, nach dessen Abdestilliren ein Oel erhalten wird. Wird dieses Oel mit Petroleumäther übergossen und längere Zeit mit einem Platinspatel gerieben, so erstarrt es nach und nach zu einem weissen, harten Körper, der bei 129° schmilzt. Die Verbindung kann nicht weiter durch Umkrystallisationen gereinigt werden, weil sie in Lösungen von indifferenten Lösungsmitteln sehr bald verharzt und dunkel gefärbt wird. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, löst sich aber in Petroleumäther sehr schwer.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{18}	216	69,23	69,03—69,26 %
H_{20}	20	6,41	6,88— 7,17 „
N_2	28	8,97	8,69 %
O_3	48	15,39	—
	312	100,00	

Wenn man den Körper in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung 24—48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder sie kurze Zeit kocht, scheiden sich allmählich blättrige Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 159°—160° schmelzen, in gewöhnlichen Säuren und Alkalien unlöslich sind, sich aber in rauchender Salzsäure lösen, und beim Zusatze von Platinchlorid ein gelbes Chloroplatinat fallen lassen. Durch alle diese Eigenschaften und sein übriges Verhalten lässt sich die Substanz bestimmt als Di-o-tolyldiacidihydropiazin erkennen. Das Wassermolekül, welches beim Kochen

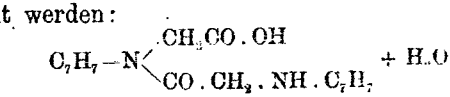
mit alkoholischer Kalilauge aufgenommen wurde, ist nun wieder fortgegangen:



Aus diesem Verhalten erhellt, in wie hohem Grade sich die Neigung zur Bildung auch solcher sechsgliedrigen Kerne wie der vorliegende geltend zu machen vermag.

Auffallend ist übrigens die grosse Beständigkeit des o-Tolylglycinyl-o-tolylglycins gegen Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Wenn es auch in Anbetracht der Gegenwart eines sechsgliedrigen Kernes leicht verständlich ist, dass das Ditolyldiacidihydropiazin sich sehr beständig, sowohl gegen Säuren als Basen erweist, so wäre es doch zu erwarten, dass das o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin, in welchem der Kern schon gesprengt worden ist, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in zwei Moleküle o-Tolylglycin zerfallen würde. Eine solche Zersetzung ist aber mit diesem Agens nicht zu bewirken.

Erhitzt man aber das o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin im zugeschmolzenen Rohre mit einem Gemisch von gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Salzsäure während $2^1/_2$ Stunden auf 150^0—160^0, so tritt Zersetzung ein, und es wird Chlormethyl, o-Toluidin, o-Tolylglycin und wahrscheinlich auch Kohlensäure gebildet. Der Verlauf der Reaction kann durch folgende Gleichung anschaulich gemacht werden:



$$C_7H_7 . NH . CH_2 . COOH + CO_2 + CH_3Cl + C_7H_7 . NH_2.$$

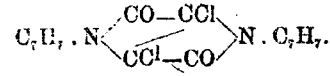
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di-o-tolyldiacidihydropiazin.

Um das fragliche Piazinderivat noch näher zu charakterisiren, haben wir es mit Phosphorpentachlorid behandelt. Wir folgten dabei dem Verfahren v. Baeyer's[1]), durch

[1]) Ber. 12, 1320.

welches er das Hydrocarbostyril in Dichlorchinolin übergeführt hat. Hierbei erhielten wir

Di-o-tolyldiacidichlorpiazin:



Das Ditolyldiacidihydropiazin wurde mit der siebenfachen Menge Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt, und das Gemenge 2—3 Minuten im Schwefelsäurebade auf 140° erhitzt. Die Reaction trat bald ein, die Masse schmolz unter Chlorwasserstoffentwicklung, erstarrte aber wieder, bevor die kurze Zeit zu Ende war. Das Produkt wurde dann vorsichtig unter Vermeidung von erheblicherer Wärmeentwicklung mit Wasser zersetzt, wobei der gebildete, feste Körper keine sichtbare Veränderung erlitt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholische Lösung war roth gefärbt, setzte aber beim Erkalten fast weisse Nadeln ab. So wurden feine, rein weisse, weiche, bei 201° schmelzende Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab Folgendes (die Werthe sind mit den für die Formeln: $C_{18}H_{16}N_2Cl_2O_2$ und $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2$ berechneten Zahlen zusammengestellt):

	Gefunden:				Mittelzahl
C	59,77	59,44	59,44	—	59,55 %
H	4,38	4,46	4,60	4,20	4,26 „
N	7,78	—	—	—	7,78 „
Cl	19,56	—	—	—	19,56 „
O	—	—	—	—	8,85 „
					100,00 %

	Berechnet:				
C_{18}	216	59,50	C_{18}	216	59,83 %
H_{16}	16	4,41	H_{14}	14	3,88 „
N_2	28	7,71	N_2	28	7,76 „
Cl_2	71	19,56	Cl_2	71	19,67 „
O_2	32	8,82	O_2	32	8,86 „
	363	100,00		361	100,00 %

In Hinblick darauf, dass die Elementaranalyse immer zu hohe Werthe für den Wasserstoffgehalt giebt, erkennt

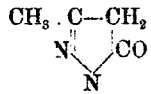
man, dass die erhaltenen Ergebnisse besser auf die Formel $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2$ als auf $C_{18}H_{16}N_2Cl_2O_2$ stimmen. Der Unterschied ist jedoch gewiss zu klein, um sicher zwischen den beiden Formeln entscheiden zu können. Da es sich indessen erwiesen hat, dass das dem o-Tolylderivat ganz entsprechende Diphenyldiacidihydropiazin bei der gleichartigen Behandlung mit Phosphorpentachlorid eine Verbindung giebt, welche unzweifelhaft nur 10 Wasserstoffatome enthält (gefund. 3,11%, 3,05%, 3,05% H, ber. für $C_6H_5.N\begin{<}COCCl\\CClCO\end{>}N.C_6H_5$ = $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$: 3,00% H und für $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$: 3,58% H), so kann man wohl nicht bezweifeln, dass der Tolylabkömmling auch nach der wasserstoffärmeren Formel zusammengesetzt ist. Die Reaction vollzieht sich somit nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{18}N_2O_2 + 3PCl_5 = C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2 + 4HCl + 3PCl_3.$$

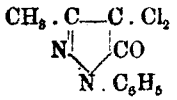
Die Verbindung ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und wird beim längeren Kochen mit Wasser nicht zersetzt. In rauchender Salzsäure löst sie sich auch nicht beim Erwärmen. In kalter Natronlauge ist sie ebenso unlöslich, von warmer aber wird sie zersetzt, so dass ein Theil gelöst wird, ein anderer Theil als ein gelbes Oel ungelöst bleibt. Die Mischung riecht dabei stark nach Phenylcarbylamin. Hierbei gehen die Chloratome aus der Verbindung heraus; denn die Lösung zeigte starke Reaction auf Chlor.

Betreffs der Constitution des Chlorderivates beweist dies, dass die Chloratome in den Stickstoffkern, nicht in die Benzolkerne eingetreten sind. Aus der procentischen Zusammensetzung geht übrigens hervor, dass das Phosphorpentachlorid theils direct wasserstoffentziehend, theils chlorirend eingewirkt, nicht aber die Sauerstoffatome der CO-Gruppen angegriffen hat. In dieser Hinsicht erinnert das Ditolyldiacidihydropiazin an das von Knorr[1]) entdeckte „Phenylmethylpyrazolon“:

[1]) Ann. Chem. 238, 178.



welches beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auch in ein Dichlorsubstitutionsderivat:



übergeht. Dass in die unsrige Verbindung nur zwei und nicht vier Chloratome eingetreten sind, steht mit der oben aufgestellten, wasserstoffärmeren Formel gut in Einklang.

Da die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen des Piazinderivats sich somit, vermuthlich zufolge der Stellung der Methylgruppe zwischen einer CO-Gruppe und einem Stickstoffatome, beweglich erwiesen hatten, so versuchten wir, sie mit Alkylradikalen zu ersetzen und zwar durch Erhitzen des Körpers mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung sowohl bei Gegenwart von Natriummethylat als ohne dieses. Wir konnten aber dabei keine Einwirkung wahrnehmen.

Diese Untersuchung wird, wie wir in einigen vorläufigen Mittheilungen[1]) schon angekündigt haben, von dem einen von uns auf mehrere Chloracetamidoderivate ausgedehnt und auch nach anderen Richtungen fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

[1]) Ber. 21, 1662, 1665 u. 1668.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XIII. Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure;

von

Ad. Claus und Stanley Wyndham.

Von den drei möglichen Mononitroderivaten der Isophtalsäure ist bis jetzt nur die symmetrische, die (5) Nitroisophtalsäure bekannt. Sie ist zuerst von Storrs und Fittig[1]) dargestellt und nachher von Beyer[2]) genauer untersucht worden. Storrs und Fittig[3]) geben an, neben dieser (5) Nitrosäure noch ein anderes Produkt beim Nitriren der Isophtalsäure in geringen Mengen erhalten zu haben, welches möglicher Weise eine isomere Nitrosäure sein könne; und Beyer[4]) spricht direct von einer zweiten Nitroisophtalsäure, die beim Nitriren der Isophtalsäure entstehe. Da diese zweite Säure jedoch, abgesehen von einer Schmelzpunktangabe, nicht näher untersucht ist, ihre Bildung aber jedenfalls in theoretischer Hinsicht von besonderem Interesse erscheinen müsste, so haben wir eine Reihe von Versuche angestellt, um uns die zu einer eingehenderen Untersuchung, namentlich zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe, nöthige Menge dieser Verbindung zu verschaffen. Die hierzu verwandte Isophtalsäure haben wir aus reinem Metaxylol durch Oxydation mit übermangansaurem Kali dargestellt. Allein mit diesem unzweifelhaft reinem Material ist es uns auf keine Weise gelungen, auch nur Spuren einer zweiten Mononitroisophtalsäure zu erhalten. So lange wir im offenen Gefäss unter sonst den verschiedensten Bedingungen[5]) nitrirten,

[1]) Ann. Chem. **153**, 283.

[2]) Dies. Journ. [2] **25**, 470.

[3]) Ann. Chem. **153**, 286.

[4]) Dies. Journ. [2] **22**, 351.

[5]) Genauere Angaben von Wyndham, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

lieferte das Produkt bis auf den letzten Tropfen nur die bei 249° schmelzende (5) Nitroisophtalsäure.

Erst als zum Nitriren rauchende Salpetersäure im geschlossenen Rohr zur Anwendung kam, da wurde ein anderes Produkt erhalten, dieses ist aber eine

Dinitroisophtalsäure. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man die Isophtalsäure mit der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr etwa 6 Stunden lang auf eine Temperatur von 150°—180° erhitzt.[1]) Die Säure ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether etc. löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, aus Nadeln oder Säulchen bestehenden, warzenförmigen Aggregaten. Diese enthalten 5 Mol. Krystallwasser, von denen die Hälfte schon unter dem Exsiccator über Schwefelsäure entweicht, während die weiteren $2^1/_2$ Mol. erst beim Erhitzen über 100° ausgetrieben werden. Beim Erhitzen geben die Krystalle ihr Wasser ab, ohne im Krystallwasser zu schmelzen, die entwässerte Säure schmilzt bei 215° (uncorr.)

Der Wasserverlust beim Trocknen im Exsiccator ergab sich:
zu 14,3—14,8—17,1 %.

Für die Formel: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2H)_2 + 5H_2O$ berechnen sich:
$2^1/_2 H_2O = 13$ %.

Der ganze Wasserverlust wurde gef. zu 25,7 %, ber.: 25,9 %.

Von der entwässerten Säure wurden Stickstoffbestimmungen gemacht:

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,94	10,82 %—11,04 %.

Zur Verbrennung wurde das Silbersalz verwendet. (S. unten).

Beim Neutralisiren der Säure treten, wenn sie nicht ganz rein ist, gern Färbungen (rosa, roth auch violett) auf, die reinen Salze sind farblos.

Natriumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2Na)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, bildet undeutliche Krystallkrusten.

---

[1]) Als Nebenprodukt erhält man aus den Mutterlaugen geringe Mengen einer in langen Nadeln krystallisirenden, etwa 20° höher schmelzenden Verbindung.

Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O = 10,7$	10,6 %
$Na^{1}) = 15,3$	15,21 „ .

Kaliumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2K)_2 + 2H_2O$. Ebenfalls leicht löslich und nur in undeutlichen Krystallaggregaten erhältlich.

Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O = 9,7$	9,6 %.

Baryumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Ba + 7H_2O$. Ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt in charakteristischen, aus rosettenförmig gruppirten Blättchen gebildeten Aggregaten.

Berechnet:	Gefunden:
$7H_2O = 24,36$	24,54 %
$Ba = 35,0$	34,9 „

Calciumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Ca + 4H_2O$. Fast leichter in Wasser löslich, als das Baryumsalz, krystallisirt in kleinen, warzenförmigen Körnern.

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 19,6$	19,8 %.

Magnesiumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Mg + 4H_2O$. In Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung in kurzen Nadeln aus.

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 20,5$	20,9 %.

Blei- und Silber-Salz werden durch doppelte Umsetzung, das erstere als weisser, körniger Niederschlag, das letztere als voluminöse Fällung erhalten. Beide sind in Wasser kaum löslich und enthalten nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser. Das Silbersalz färbt sich am Licht rasch violett; dasselbe ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2.(CO_2Ag)_2$:	Gefunden:
$C = 20,4$	20,4 %
$H = 0,4$	1,1 „.

[1]) Für das wasserfreie Salz. Das Erhitzen der Salze muss mit Vorsicht geschehen, da sonst plötzlich Verpuffung eintritt.

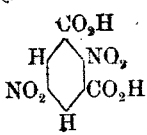
Diamidoisophtalsäure:

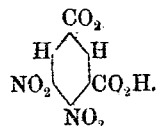
$$C_6H_2.(NH_2)_2.(CO_2H)_2 + 1^1/_2 H_2O.$$

Durch Reduction der Nitrosäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, flachen Nadeln von meist hellbräunlichem Teint; färbt sich sehr leicht am Licht, namentlich in Lösung, aus der sie bei unvorsichtigem Eindampfen sich als schwarze, theerige Masse ausscheidet. Beim Stehen der wässrigen Lösung tritt leicht eine kräftige Schimmelpilzwucherung ein. Die Krystalle schmelzen noch nicht bei 300°.

Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2 H_2O = 12{,}1$	12,3 %
für: $C_8H_8N_2O_4$:	
$C = 48{,}9$	48,78 „
$H = 4{,}08$	4,22 „

Da auch die (5) Nitroisophtalsäure beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr dieselbe Dinitroverbindung entstehen lässt, so kann wohl kein Zweifel daran gehegt werden, dass eine der beiden Nitrogruppen auch in der Dinitroisophtalsäure die Stellung (5) einnehmen muss. Für die Stellung, welche die zweite Nitrogruppe dann einnehmen kann, bleiben nur die zwei Möglichkeiten, welche die folgenden Schemata ausdrücken:





Wie man sieht, handelt es sich darum, ob die zweite Nitrogruppe in die Stellung (2), oder in die Stellung (6), resp. (4) getreten ist, d. h. ob sie von der Nitrogruppe (5), oder von einer der Carboxylgruppen (1), resp. (3), zu sich in Parastellung gezogen ist, eine Frage, die wir nach unseren bisherigen Erfahrungen über die Orientirungsbeziehungen von Nitro- und Carboxylgruppen nicht entscheiden können. Ueberhaupt muss die Frage nach der weiteren Substituirungsfähigkeit der (5) Nitroisophtalsäure von besonderem Interesse erscheinen, da ein jedes der drei noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome zu zwei elektronegativen Substituenten in Orthobeziehung steht, also in seiner Substituirbarkeit sehr

beeinträchtigt erscheinen muss. Während wir uns zur Entscheidung der ersten Alternative die eingehendere Untersuchung der Dinitro- und Diamido-isophtalsäure vorbehalten, haben wir zunächst, um einer Beantwortung der zweiten Frage näher zu treten,

die Einwirkung von Brom auf die (5) Nitroisophtalsäure

studirt. Dabei hat sich denn in der That herausgestellt, dass sich eine einfache Bromirung dieser Säure nicht erzielen lässt. Es tritt überhaupt erst, wenn die trockne Säure mit Brom im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 300° erhitzt wird, eine Einwirkung ein, und mit dieser ist zunächst die Eliminirung der Nitrogruppe verbunden, während gleichzeitig ein zweites Bromatom eingeführt wird. Es entsteht also eine

Dibromisophtalsäure. Dieselbe krystallisirt in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 155° (uncorr.) schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, auch in kochendem Wasser nur mässig löslich, leichter löst sie sich in Alkohol, Aether etc.; sie sublimirt ebenfalls wieder in kleinen Nädelchen mit demselben Schmelzpunkt. Zur Bestimmung ihrer Constitution werden die Untersuchungen fortgesetzt. Einstweilen sei von ihren Salzen erwähnt:

Dibromisophtalsaurer Kalk: $C_6H_2Br_2.(CO_2).Ca$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind.

Berecheet:	Gefunden:
Br = 44,19	44,39 %
Ca = 11,04	10,85 %—11,07 %.

Dibromisophtalsaures Silber: $C_6H_2Br_2(CO_2Ag)_2$, fällt durch doppelte Umsetzung als weisser, voluminöser Niederschlag, der in Wasser so gut wie unlöslich ist, und sich am Licht bald braun färbt. Das Salz ist wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
C = 17,84	17,89 %
H = 0,37	0,97 „.

Ohne späteren eingehenderen Betrachtungen vorzugreifen, sei übrigens hier daran erinnert, das auch andere

Nitroverbindungen, wie z. B. die Nitrobenzoësäuren[1]) nicht mehr direct bromirt werden können, sondern dass auch bei ihnen eine analoge Elimination der Nitrogruppe unter der Einwirkung von Brom erfolgt.

Wenn bei der Nitrirung der Isophtalsäure noch eine zweite Mononitrosäure entstände, so wäre wohl zu erwarten, dass dieses die (4) Nitroisophtalsäure sein möchte. Es musste also schon, um einen Vergleich mit den von Beyer (a. a. O.) für das von ihm beim Nitriren der Isophtalsäure erhaltene Nebenprodukt angegebenen Eigenschaften anstellen zu können, von Interesse sein, diese Säure darzustellen und zu untersuchen. Den einfachsten Weg hierzu bot die Oxydation des (4) Nitroxylols. Während diese allerdings, wie schon früher von Beilstein und Kreussler[2]) gefunden worden ist, mittelst Chromsäure nur bis zur Bildung von Nitrotoluylsäure führt, kann die Ueberführung beider Methylgruppen in Carboxylgruppen, also die gewünschte Bildung der (4) Nitroisophtalsäure, durch übermangansaures Kali erreicht werden. Neuerdings habe ich dann in Gemeinschaft mit Hrn. Hoffmann bei der Darstellung grösserer Mengen gefunden, dass es am praktischesten ist, zuerst mittelst Chromsäure in Eisessiglösung das Nitroxylol zu Nitrotoluylsäure, und diese dann nach ihrer Isolirung mittelst Permanganat weiter zur Phtalsäure zu oxydiren.

Der Grund dafür, dass nach dieser letzteren Methode bedeutend bessere Ausbeuten, als bei directer Oxydation mit Permanganat, erhalten werden, mag wohl darin liegen, dass die wässrige Permanganatlösung das ungelöste Nitroxylol nur schwer angreift, und in Folge dessen bei dem lange anhaltenden Kochen immer einen nicht unbedeutenden Theil der entstandenen Isophtalsäure weiter oxydirt, ehe alles Nitroxylol angegriffen ist.

Die (4) Nitroisophtalsäure: $C_6H_3.\overset{4}{N}O_2.(\overset{1.3}{C}O_2H)_2+3H_2O$ krystallisirt aus ihren wässrigen Lösungen in kleinen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Aus Aether hinterbleibt die Säure als weisse, krystallinische Masse.

[1]) Claus u. Lade, Ber. 14, 1168; Halberstadt, das. S. 1172.
[2]) Ann. Chem. 144, 171.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O = 20,3$	20,4 %
$C = 45,71$	45,64 „
$H = 2,37$	2,61 „ .

Doch scheint die Säure unter anderen Umständen auch mit anderem Krystallwassergehalt krystallisiren zu können. So fand z. B. Hr. Hoffmann ein neuerdings dargestelltes Präparat nach der Formel:

$$C_6H_3 . NO_2 . (CO_2H)_2 + H_2O$$

zusammengesetzt.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O = 7,84$	8,1 %
$C = 45,71$	45,89 „
$H = 2,37$	2,74 „.

Die krystallisirte Säure schmilzt nicht im Krystallwasser; der Schmelzpunkt der trocknen Säure ist 246° (uncorr.) Wie die Säure selbst, so sind auch ihre Salze farblos; doch sind dieselben, namentlich wenn sie grössere Krystalle bilden, schwer ganz farblos zu erhalten, haben vielmehr meist eine schwach gelbe Farbe.

Das Natriumsalz krystallisirt wasserfrei in schönen, zolllangen, durchsichtigen, prismatischen Säulen.

Das Kaliumsalz ist dagegen in Wasser sehr leicht löslich und bildet mehr aus undeutlichen Krystallen bestehende Krusten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O = 5,9$	5,6 %.

Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen, glänzenden Krystallnädelchen, deren Zusammensetzung folgender Formel entspricht:

$$C_6H_3(NO_2)O_4 . Ba + 4H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 17,2$	17,5 %.

Das Calciumsalz bildet kleine, aus Nädelchen bestehende Krystallkörner von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3(NO_2)O_4 . Ca + {}^1/_2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
${}^1/_2H_2O = 3,4$	3,3 %
$Ca = 16,0$	16,0 „

Das Magnesiumsalz ist etwas schwerer löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, welche 6 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$6H_2O = 31{,}6$	30,9 %.

Das Bleisalz scheidet sich aus dem Gemisch der concentrirten heissen Lösungen von dem Natriumsalz und von essigsaurem Blei beim Erkalten als weisser, körniger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei ist.

Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalz durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat dargestellt, doch krystallisirt das Salz erst nach gehöriger Concentration aus, und zwar bildet es farblose, perlmutterglänzende, lichtbeständige, langgestreckte Plättchen, welche $7^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim schnellen Erhitzen zersetzt sich das Salz unter plötzlicher Verpuffung.

Berechnet:	Gefunden:
$7^1/_2H_2O = 24{,}1$	24,2 %—24,2 %
$C = 22{,}5$	22,3 %
$H = 0{,}7$	1,0 „.

Die Untersuchung der (4) Nitroisophtalsäure, Ueberführung in die Amido-, die Oxy- und die Chlor-, resp. Brom-Isophtalsäure, wird von Hrn. Hoffmann fortgesetzt. Desgleichen ist die Darstellung der dritten, der (2) Nitroisophtalsäure in meinem Laboratorium in Angriff genommen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir bei der Untersuchung der Nitrometatoluylsäure, die aus dem (4) Nitroxylol durch Oxydation mit Chromsäure, resp. mit verdünnter Salpetersäure, entsteht, und für die wir den Schmelzpunkt zu 212° (uncorr.), also in Uebereinstimmung mit den Angaben von Beilstein und Kreussler[1]), fanden, in Betreff der Salze dieser Säure zu ganz anderen Beobachtungen, als die genannten Chemiker, gekommen sind. Die näheren Angaben hierüber sollen in einer besonderen Notiz mitgetheilt werden.

[1]) Ann. Chem. **144**, 172.

XIV. Zur Kenntniss des Orthokresols;

von

Ad. Claus und U. A. Jackson.

Unter den Abkömmlingen des o-Kresols findet sich in der chemischen Literatur als Monobromderivat ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Präparat aufgeführt, welches von Wroblevsky[1]) aus Brom-o-toluidin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten worden ist. Es muss auffallend erscheinen, dass ein Bromkresol intensiv gelb gefärbt sein soll, und in dieser Erwägung haben wir diesen Versuch wiederholt. Dabei hat sich denn in der That herausgestellt, dass die Angabe Wroblevsky's auf einem Irrthum beruht, dass das von ihm beschriebene gelbe Präparat nicht Monobromkresol, sondern ein nitrirtes Derivat desselben ist. Je nach der Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Parabromorthotoluidin entsteht diese Nitroverbindung neben Parabromorthokresol in grösserer oder geringerer Menge, und während man einerseits durch recht lebhafte Einwirkung eines grossen Ueberschusses von salpetriger Säure die Ausbeute an diesem Nitroprodukt zu einer fast quantitativen steigern kann, lässt sich andererseits nach unseren Erfahrungen seine Bildung auch durch noch so vorsichtiges Arbeiten mit der genau berechneten Menge Kaliumnitrits niemals ganz ausschliessen. Um die beiden Produkte von einander zu trennen, verfährt man am besten so, dass man das bei der Destillation der sauren Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf erhaltene gelbe, in der Regel theilweise im Kühler erstarrende Oel mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung aufnimmt und diese, die eine intensiv rothe Farbe angenommen hat, mit Aether ausschüttelt. Dabei geht nur das nicht nitrirte Bromkresol in die ätherische Lösung, während das Nitroprodukt unter Austreiben von Kohlensäure ein beständiges Natronsalz

[1]) Ann. Chem. 168, 165.

bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt nach genügender Concentration verdünnte Salzsäure einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, welcher ein

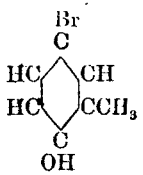
Mononitromonobrom-o-kresol ist. Bei der Sublimation liefert das Präcipitat schöne, goldglänzende Nadeln, welche bei 88° (uncorr.) schmelzen und alle von Wroblevsky für sein Brom-o-kresol angegebenen Eigenschaften haben. Die Analyse führte zu der Formel:

$$CH_3 . C_6H_2 . Br . NO_2 . OH.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,21	36,61 %
H = 2,58	2,64 „
Br = 34,48	34,4 „
N = 6,03	6,14 „.

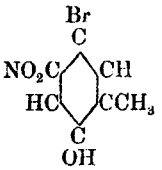
Dieselbe Verbindung wird aus dem gleich zu beschreibenden p-Brom-o-kresol[1]) ausserordentlich leicht erhalten, wenn man die Auflösung des letzteren in Eisessig unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure behandelt; doch muss dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da unter Eliminirung des Broms sonst nur das bei 85°—86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol gebildet wird.

Während über die Stellung des Bromatoms, als paraständig zur Hydroxylgruppe, der doppelten Entstehungsart dieses Nitrobrom-o-kresols nach kein Zweifel ist, liegt die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe anders. Im p-Brom-o-kresol



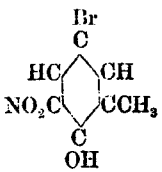
sollte man nach den gewöhnlichen Orientirungsregeln die Stelle 5 für die bestorientirte halten, da sie zur Methylgruppe para- zum Bromatom ortho-ständig ist, und nur die Hydroxylgruppe, als metaständig, ihr widerspricht; danach sollte man also für das Nitrobrom-o-kresol die Structur:

[1]) Bei allen Ortsbezeichnungen ist stets von der Hydroxylgruppe des o-Kresols ausgegangen und in allen derartigen Zahlenbezeichnungen ist stets OH = 1 angenommen.



ableiten. Dem gegenüber wurde aber die leichte Ueberführbarkeit dieser Verbindung in das Dinitro-o-kresol, dem wohl unweigerlich für die beiden Nitrogruppen die Stellen 4 und 6 im obigen Schema zugeschrieben werden müssen, keine einfache Erklärung finden können, denn die dazu nothwendige Annahme, dass, indem das Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt wird, zugleich die bereits vorhandene Nitrogruppe von ihrer Stelle 5 nach 6 wandere, darf nach unseren heutigen Kenntnissen keinen Anspruch auf irgend welche Wahrscheinlichkeit machen. Wir werden nun weiter unten noch mehrere Thatsachen anführen, die entschieden dafür sprechen, dass nicht nur beim Nitriren, sondern überhaupt beim weitern Substituiren des p-Brom-o-kresols die Stellung 6 besetzt wird, so dass also nicht immer die Anzahl der auf einen bestimmten Punkt orientirenden Substituenten für dessen Besetzung bei der weitergehenden Substitution massgebend ist — wie man wohl als natürlichste und nächstliegende Hypothese bis jetzt annehmen konnte —, sondern dass in diesem Fall ein Beispiel vorliegt dafür, dass die Hydroxylgruppe allein das gemeinsame Orientirungsstreben eines Bromatoms und einer Methylgruppe überwindet. Mit der längst bekannten Thatsache, dass Phenol beim Substituiren stets sofort die symmetrisch trisubstituirten Diorthoparaderivate bildet, steht das im schönsten Einklang.

Wir tragen hiernach kein Bedenken, die Verbindung als o-Nitro-p-brom-o-kresol der Structur:



zu bezeichnen. Auch die intensiv gelbe Farbe der Ver-

bindung, sowie ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen weisen auf die Orthobeziehung zwischen Hydroxyl- und Nitro-Gruppe hin.

Das Natriumsalz: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{N}O_2 . \overset{1}{O}Na$ krystallisirt in schönen, granatrothen Prismen mit grünem Metallreflex, die in Wasser leicht, in Sodalösung schwer löslich sind, und dem Natriumsalz des o-Nitrophenols frappant ähnlich sind.

Baryum-, Blei- und Silber-Salz bilden flockig krystallinische, gelbrothe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Durch Kochen mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Nitroverbindung leicht reducirt zu:

o-Amido-p-brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{N}H_2 . OH$. Dasselbe bildet aus ätherischer Lösung eine weisse, krystallinische Masse, die sich rasch bräunt, und leicht zu farblosen Krystallnadeln sublimirt, welche bei 110° (uncorr.) schmelzen.

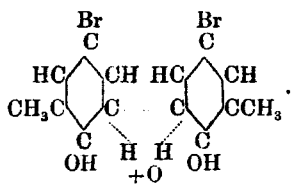
Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserfreien, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, glänzenden, farblosen Blättern; die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. Die Säurebestimmung liess finden:

Berechnet:	Gefunden:
HCl = 14,8	14,4 %.

p-Brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{1}{O}H$. Ausser auf die oben beschriebene Weise aus dem p-Brom-o-toluidin kann diese Verbindung auch durch directe Bromirung aus dem o-Kresol dargestellt werden. Dazu ist es nöthig, dass das Kresol in Chloroform gelöst, und dieser abgekühlten Lösung nach Zusatz von etwa $^1/_{10}$ Gewicht Eisendraht die genau berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, vorsichtig tropfenweise zugegeben wird. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet sowohl beim Krystallisiren aus heisser wässriger, oder aus weingeistiger Lösung, als auch beim Sublimiren lange, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt scharf bei 64° (uncorr.) liegt, und die bei 235° (uncorr.) sieden.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,92	44,84 %
H = 3,74	3,80 „
Br = 42,78	42,65 „

Das p-Brom-o-kresol hat kaum saure Eigenschaften; es vermag nicht, beständige Salze zu bilden, löst sich, wie schon erwähnt, in Sodalösung, ohne Kohlensäure zu entwickeln, auf und wird dieser Lösung durch Aether oder Chloroform entzogen. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure wird das p-Chlor-o-kresol nicht, wie man erwarten könnte, in Toluchinon übergeführt, vielmehr entsteht bei dieser Reaction ein von uns noch nicht untersuchtes, bräunliches Oel, das allmählich krystallinisch zu erstarren scheint. Aller Voraussicht nach ist dieses Produkt ein Dibromdikresol oder ein demselben nahe stehendes Derivat, welches dadurch entstanden ist, dass sich in diesem Falle, so lange noch ein dem Hydroxyl orthoständiges Wasserstoffatom am Benzolkern vorhanden ist, die Oxydation auf dieses zunächst wirft, und eine Condensation zweier Bromkresolmoleküle zu einem Diphenylderivat etwa der folgenden Zusammensetzung unter Wasserbildung bewirkt:



Auch durch die Kalischmelze wird aus dem p-Brom-o-kresol nicht Hydrotoluchinon gebildet; wir konnten bei dieser Reaction überhaupt kein greifbares Produkt erhalten.

Durch Behandeln des p-Brom-o-kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht leicht eine Sulfonsäure, die wir auch auf anderem Wege erhalten haben, und von der noch weiter unten die Rede sein wird.

---

o-p-Dibrom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{B}r . OH$ ist das schon früher von Werner[1]) dargestellte, beim Behandeln

[1]) Bull. 46, 278.

von o-Kresol mit Bromwasser entstehende Produkt. Man erhält es auch, wenn man o-Kresol mit 2 Mol., oder das eben beschriebene p-Brom-o-kresol mit 1 Mol., Brom in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Eisen bromirt. Der Schmelzpunkt der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, in langen, glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung ist, genau wie Werner angiebt, 57° (uncorr.)

Es ist in Wasser sehr wenig. leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,57	31,46 %
H = 2,25	2,47 „
Br = 60,15	59,86 „.

Im auffallenden Gegensatz zum p-Brom-o-kresol wird dieses o-p-Dibrom-o-kresol durch Chromsäure ausserordentlich leicht zu Chinon oxydirt. Wendet man hierbei absoluten Eisessig[1]) an, so erhält man ein Gemisch von verschiedenen — einfach-, zweifach- und dreifachgebromten — Toluchinonen; führt man aber die Oxydation in Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist, am besten so, dass man die Chromsäure in wässriger Lösung zusetzt, aus, so entsteht glatt Monobromtoluchinon, und zwar

m-Bromtoluchinon der Formel[2]): $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{B}r.\overset{2}{O}.\overset{5}{O}.$

Dieses fällt aus der wässrigen Oxydationslösung als gelber, flockiger Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Aether zu schönen, reingelben, prismatischen Krystallen, durch Sublimation zu gelben, langen Nadeln führt, deren Schmelzpunkt 93° (uncorr.) ist.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,8	39,9 %.

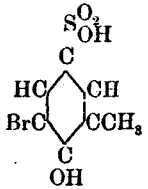
Das gleiche m-Bromtoluchinon, welches in Wasser nur wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich ist, wird auch aus der weiter unten zu beschreibenden,

---

[1]) Vergl. Claus u. Schweitzer, Ber. 19, 928.

[2]) In diesem Toluchinon ist natürlich für die Ortsbezeichnung von der Methylgruppe ausgegangen, und die von dieser eingenommene Stelle bei der Zahlenbezeichnung als 1 gesetzt.

aus der o-Kresol-p-sulfonsäure durch Bromiren entstehenden, Brom-o-kresol-p-sulfonsäure bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure erhalten. Da in dieser Bromsulfonsäure wohl unzweifelhaft das Bromatom in Metastellung zur Sulfon-, also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, gemäss folgendem Schema:



getreten ist, so folgt daraus mit Bestimmtheit die Metastellung des Bromatoms zur Methylgruppe in unserm Monobromtoluchinon. Und damit ist denn auch der Beweis für die Constitution des Dibrom-o-kresols als o-p-Dibrom-o-kresol geliefert. Aber auch die Thatsache, dass dieses Dibromkresol sich bei der Oxydation in ganz anderer Weise verhält, wie das Monobromkresol, spricht unter Zugrundelegung der für die Oxydation des letzteren oben gegebenen Erklärung (S. 325) direct dafür, dass das zweite Bromatom im Dibrom-o-kresol die Stellung 6, d. h. die Orthostellung zur Hydroxylgruppe, eingenommen hat. Denn damit ist das Wasserstoffatom entfernt, welches im p-Brom-o-kresol die Oxydation auf sich zieht, und so erklärt es sich von selbst, warum beim Dibrom-o-kresol so glatt die Oxydation zum Chinon erfolgt.

Metabromtoluhydrochinon: $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{B}r.\overset{2}{O}H.\overset{5}{O}H$, wird leicht erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Chinons so lange mit salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung schüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Verbindung bildet glänzende, weisse Krystallblättchen, welche bei 112° (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform etc. sehr leicht, aber auch in Wasser löslich sind. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht entstehende Acetylverbindung schmilzt bei 57° (uncorr.)

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird das Dibromkresol unter Entwicklung bromhaltiger Dämpfe

gelöst und dadurch in das bei 85°—86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol übergeführt: Eine Reaction, die auch wohl zu Gunsten der Orthoparastellung für die beiden Bromatome im Dibrom-o-kresol aufgefasst werden darf, da man andernfalls annehmen müsste, dass die eine Nitrogruppe direct an die Stelle des von ihm verdrängten Bromatoms, die zweite Nitrogruppe aber an eine andere Stelle träte, als die ist, welche das von ihr verdrängte Bromatom einnahm.

o-Chlor-p-brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3.CH_2.\overset{6}{C}l.\overset{4}{B}r.\overset{1}{O}H$. Wird durch vorsichtiges Einleiten der berechneten Menge, aus Kaliumpermanganat und Salzsäure bereiteten, Chlors in die kalt gehaltene Eisessiglösung von p-Brom-o-kresol erhalten. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 48° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 52,14	52,80 %.

Durch Oxydation mit Chromsäure in der oben (S. 326) beschriebenen Weise entsteht in guter Ausbeute:

m-Chlortoluchinon: $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{C}l.\overset{2}{O}.\overset{5}{O}$. Dasselbe krystallisirt in schönen, gelben, prismatischen Nadeln, die bei 90° (uncorr.) schmelzen. Das aus ihnen erhaltene m-Chlortoluhydrochinon bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 115° (uncorr.) liegt. Wie vorauszusehen war, ist dieses Chlortoluchinon identisch mit der von Claus und Schweitzer aus dem Dichlor-o-kresol erhaltenen Verbindung, und mit diesem Nachweis ist denn auch die Frage nach der Constitution des Dichlor-o-kresols direct entschieden zu Gunsten der von Claus und Schweitzer (a. a. O. S. 929) aufgestellten Formel III.

p-Chlor-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3.C_6H_3.\overset{4}{C}l.OH$. Diese Verbindung wird nur erhalten, wenn man langsam die genau berechnete Menge Chlor in die gut gekühlte Eisessiglösung des o-Kresols, der etwas Eisen zugegeben ist, einleitet. Man erhält sie als ein lange flüssig bleibendes, nur schwierig krystallisirendes Oel. Die durch vorsichtige Sublimation erhaltenen Krystalle schmelzen bei 33° (uncorr.) und sieden

bei 220° (uncorr.) Die von uns in nicht sehr grosser Menge dargestellte Verbindung war nicht ganz rein.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,90	24,27 %.

Wir haben sie zur weiteren Charakterisirung in Eisessiglösung mit einem Mol. Brom behandelt und aus dem dadurch erhaltenen o-Brom-p-chlor-o-kresol durch Oxydation mit Chromsäure das m-Bromtoluchinon vom Schmelzp. 93° erhalten.

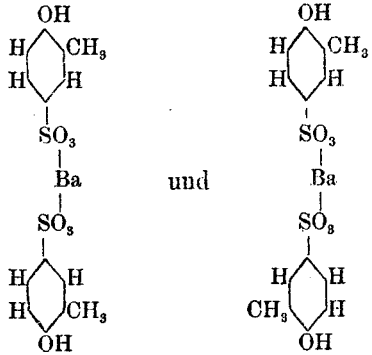
Sulfonsäuren des o-Kresols.

Bevor wir die zwei oben beschriebenen Darstellungsmethoden des p-Brom-o-kresols aufgefunden hatten, beabsichtigten wir, zu versuchen, ob sich von den Sulfonsäuren aus durch Umsetzung mit Brom die einfach gebromten Derivate des o-Kresols gewinnen liessen. Ueber o-Kresolsulfonsäuren verschiedenen Ursprungs liegt eine ganze Reihe von Angaben[1]) vor, die jedoch im Ganzen recht wenig Einblick in die Beziehungen derselben gewähren, und auch die neueste Mittheilung[2]) Hantke's dürfte wohl kaum dazu beigetragen haben, einen klareren Einblick in die Verhältnisse dieser Säuren gewinnen zu lassen. Denn nach Hantke werden beim Sulfoniren des o-Kresols zwei Sulfonsäuren erhalten, von denen die eine, namentlich in der Wärme sich bildende, die Sulfongruppe in der Metastellung zum Hydroxylrest enthalten soll, während die zweite Sulfonsäure, die nur beim Sulfoniren in der Kälte erhalten werden kann, Sulfon- und Hydroxyl-Gruppe zu einander in Parastellung stehend haben und durch Erhitzen leicht in die erstere übergehen soll. Muss schon vom rein theoretischen Gesichtspunkt aus diese Auffassung der Stellungsbeziehungen zwischen Hydroxyl- und Sulfon-Gruppe gegenüber dem, was sonst über die Substitutionsvorgänge bei aromatischen Hydroxylverbindungen beobachtet, und man kann wohl sagen, als festgestellt zu betrachten ist, in hohem Grade auffallend

[1]) V. Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 2. Aufl. 2, 544.
[2]) Ber. 20, 3210.

erscheinen, so haben in der That auch unsere Untersuchungen uns zu ganz anderen Resultaten, die in jeder Hinsicht von den Angaben Hantke's abweichen, geführt.

Wenn man o-Kresol mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat, oder auch englischer Schwefelsäure 8—10 Stunden auf dem Wasserbad etwa auf 90° erhitzt, so ist die Sulfonirung eine vollständige. Stellt man aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsprodukt das Baryumsalz dar, so erhält man dasselbe je nach Umständen in zwei verschiedenen Formen; dampft man nämlich die neutrale Salzlösung schnell ziemlich weit ein, so erstarrt auf dem Wasserbad die concentrirte Lösung zu einer vollständig amorphen, halbdurchsichtigen, gummiartigen Masse, lässt man aber die Lösung, ohne sie heiss einzudampfen, langsam eindunsten, so erhält man das Salz in deutlichen, glasglänzenden Krystallblättchen, und dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man das amorphe Salz in wenig lauwarmem Wasser löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation eindunsten lässt. Umgekehrt gehen die Krystalle wieder in die amorphe Form über, wenn man ihre wässrige Lösung rasch zur nöthigen Concentration eindampft. Löst man diese gummiartige Form des Barytsalzes in kaltem Wasser auf, so bleiben immer allerdings recht geringe Mengen kleiner Körner ungelöst zurück, die durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Baryumsalzes beim Eindampfen immer wieder zu entstehen scheinen. Soweit wir dies Produkt bis jetzt untersuchen konnten, scheint es ein basisches Salz zu sein, und man dürfte daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass nur durch seine Bildung das Auftreten der gummiartigen Form bedingt ist, dass also diese Form nicht in dimorphistischem Sinn dem reinen Salz zukommt, sondern nur durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Allerdings würde man auch für das Auftreten dieses Baryumsalzes in reinem Zustande in zwei verschiedenen Modifikationen eine, namentlich für die Anhänger der, lokale Beziehungen in den Strukturformeln verfolgenden, Theorie willkommene Erklärung geben können, wie es die beiden folgenden Schemata ausdrücken:



Allein vor der Hand haben doch diese Lokalspeculationen noch zu wenig sichern factischen Hintergrund, als dass ich mich zu ihren Verehrern bekennen möchte; mir erscheint daher die erstere Auffassung vor der Hand die plausiblerere; aber ich werde die Untersuchung dieses Gegenstandes jedenfalls fortsetzen lassen. Mag sich aber nun diese Frage entscheiden, wie sie will, jedenfalls ist durch die Thatsache, dass sich die beiden Formen beliebig in einander überführen lassen, bewiesen, dass ihnen beiden dieselbe Säure zu Grunde liegt. Und dass das in der That so ist, dafür können wir die weiteren ebenso sichern Belege anführen, dass nämlich einmal beide Formen des Baryumsalzes beim Umsetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat dasselbe, durch seine Form sehr gut charakterisirte, gleich zu beschreibende Kaliumsalz bilden, und zweitens dass sie beide bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in reichlicher Ausbeute Toluchinon vom Schmelzpunkt 69°, in den charakteristischen, rhombischen Blättchen krystallisirend, liefern.

Mit dieser letzteren Reaction ist dann aber weiter, wie mir scheint, über jeden Zweifel erhaben nachgewiesen, dass diese, beim Sulfoniren in höherer Temperatur entstehende, also in höherer Temperatur beständige Sulfonsäure die der Phenol-p-sulfonsäure entsprechende Kresolsulfonsäure, also die

o-Kresol-p-sulfonsäure: $\overset{2}{C}H_3.C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{S}O_3H$ ist, wie man es auch nach den Orientirungsregeln a priori er-

warten musste. Die aus dem Baryumsalz durch Titration abgeschiedene freie Säure bildet beim Eindunsten ihrer concentrirten Lösung im Exsiccator eine strahlig krystallinische Masse, die an feuchter Luft rasch wieder zerfliesst.

Von den Salzen besonders charakteristisch ist, wie erwähnt:

Das Kaliumsalz: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{S}O_3K + 2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 13{,}7$	13,7 %
$K = 17{,}2$	16,7 „.

Es krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden, flachen Prismen, deren krystallographische Bestimmung Hr. v. Kraatz auszuführen die Güte hatte.

Krystallsystem : monosymmetrisch
a : b : c : = 0,8920 : 1 : 1,5384
$\beta = 91^0 47'$

Beobachtete Formen (Siehe Figur): c = (001)
oP, r = (101) — P∞, m = (110) ∞P.

Bis 1 Cm. grosse, nach c = (001) tafelförmige, wasserhelle Krystalle:

m : m :	= (110) : (110)	Gem.	*83° 26′	Ber.	—
m : c :	= (110) : (001)	„	*88° 40′	„	—
m : r :	= (110) : (101)	„	*61° 14′	„	—
r : c :	= (101) : (001)	„	50° 10′	„	50°.

Die Schwingungsrichtungen auf c = (001) sind parallel und senkrecht zur Kante c r. Auf c ist das Lemniscaten-System zwischen zwei optischen Axen sichtbar.

Das Barymsalz in der krystallisirten Form bildet glasglänzende, blättrige Krystalle, die wasserfrei sind.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,8	26,6 %.

Die anderen Salze, von denen namentlich noch das Kupfer- und Nickelsalz sehr schön und charakteristisch krystallisiren, werden ebenfalls eingehender untersucht.

Behandelt man die o-Kresol-p-sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86°. Ob auch die entsprechende Nitrosulfonsäure, etwa durch vorsichtiges Nitriren in Eisessiglösung, erhalten werden kann, ist noch festzustellen.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der freien Säure entsteht unter Ausscheidung von Schwefelsäure das oben beschriebene Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57° (uncorr.); doch lässt sich auch, namentlich beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Brom, leicht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure darstellen, die weiter unten beschrieben wird.

Behandelt man o-Kresol in der Kälte, unter möglichster Vermeidung einer jeden Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure, so erhält man neben der eben beschriebenen p-Sulfonsäure noch eine zweite Kresolsulfonsäure, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes in Wasser von der ersteren leicht getrennt werden kann. Diese zweite Säure, deren eingehendere Untersuchung wir uns jedoch noch vorbehalten müssen, ist nach Allem anzusprechen als:

o-Kresol-o-sulfonsäure: $C\overset{2}{H}_3 . C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{6}{S}O_3H$.

Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen; giebt bei der Oxydation mit Chromsäure nicht Toluchinon, wird durch rauchende Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° übergeführt und liefert endlich bei der Behandlung mit Brom je nachdem entweder das o-p-Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57°, oder p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure, die noch weiter unten erwähnt wird.

Das o-kresol-o-sulfonsaure Baryum bildet in Wasser recht schwer lösliche, glänzende Krystallblättchen, die Krystallwasser nicht enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,8	26,74 %.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen, dünnen, meist concentrisch gruppirten, durchsichtigen Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten 1—$1^1/_2$ Mol. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2 H_2O$ = 10,6	9,8 %
K = 17,25	17,52 „.

Kupfer- und Nickelsalz liefern nur undeutlich krystallinische Massen.

Wie sich den beiden beschriebenen Säuren gegenüber

die übrigen in unserer Literatur aufgeführten o-Kresol-sulfonsäuren stellen, das muss noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich habe, um dieser Frage näher zu treten, sowohl die Sulfonirung des o-Toluidins, wie die des o-Nitrotoluols in grösserem Massstab in Angriff nehmen lassen, und beabsichtige, die dabei erhaltenen Sulfonsäuren sämmtlich in die entsprechenden o-Kresolsulfonsäuren überführen und diese genauer untersuchen zu lassen.

Durch Behandeln des o-Kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur anfangenden Entwicklung von schwefliger Säure erhält man eine Disulfonsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach die

o-Kresol-o-p-disulfonsäure: $\overset{2}{C}H_3.C_6H_2.\overset{1}{O}H.(\overset{6}{S}O_3\overset{4}{H})_2$.

Die Lösung dieser Säure dampft zu einem nichtkrystallisirbaren Syrup ein. Dagegen werden die Salze meist schön krystallisirt erhalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kurzen, flächenreichen, gut ausgebildeten Prismen, die folgender Formel entsprechen:

$$CH_3.C_6H_2.OH.(SO_3K)_2 + 2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 10{,}2$	9,6 %
$K = 22{,}6$	22,9 „.

Das Baryumsalz bildet warzige Aggregate, die wasserfrei sind.

Das Kupfersalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in schönen, blaugrünen Tafeln.

Das Bleisalz, ebenfalls in Wasser leicht löslich, bildet meist concentrisch gruppirte prismatische Krystalle.

o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure:

$$\overset{2}{C}H_3.C_6H_2.\overset{6}{B}r.\overset{1}{O}H.\overset{4}{S}O_3H,$$

entsteht am einfachsten, wenn man in die wässrige Lösung des Kalisalzes der o-Kresol-p-sulfonsäure die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung tropfenweise unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung einträgt. Nachdem man nach beendigter Reaction durch Ausschütteln mit Aether die geringen Mengen Dibromkresol, die gar leicht entstehen. entfernt hat, erhält man aus der concentrirten Lösung das Kalisalz leicht rein. Versetzt man die heisse Lösung des Kalisalzes mit der entsprechenden Menge Chlorbaryumlösung, so krystallisirt das Baryumsalz beim Erkalten rein aus. Die aus diesem abgeschiedene freie Säure ist in Wasser leicht löslich und bildet beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösungen eine krystallinisch blättrige Masse, welche nach dem Abpressen bei 95° (uncorr.) im Krystallwasser schmilzt. Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,46	31,20 %
H = 2,62	2,71 „.

Das Kaliumsalz bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, prismatische Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$ = 5,6	5,5 %
K = 12,78	12,78 „.

Das Baryumsalz, auf die oben erwähnte Weise dargestellt, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die in Wasser schwer löslich und nach folgender Formel zusammengesetzt sind:

$$(CH_3 . C_6H_2 . Br . OH . SO_3)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$2^1/_2H_2O$ = 6,2	6,3 %
Ba = 20,47	20,42 „
Br = 23,91	24,09 „.

Das Calciumsalz bildet leicht lösliche, seideglänzende, farblose Nadeln, die 3 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$ = 11,2	11,8 %
Ca = 6,99	6,64 „.

Das Kupfersalz bildet leicht lösliche, schön blassgrüne Blättchen.

Das Bleisalz krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, aus prismatischen Säulen gebildeten, fächerförmigen Aggregaten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$ = 6,8	7,2 %.

Auch das Silbersalz kann aus Wasser umkrystallisirt werden und bildet glänzende, farblose, jedoch ziemlich lichtempfindliche prismatische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$ = 4,5	4,3 %
Ag = 28,8	28,2 „.

Die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure wird durch Oxydation mit Chromsäure in das schon mehrfach erwähnte m-Bromtoluchinon vom Schmelzp. 93° übergeführt, dessen Constitution eben durch diese Bildungsweise sicher nachgewiesen ist, da man an der Constitution der durch Bromiren von o-Kresol-p-sulfonsäure gebildeten o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure, eben dieser Bildungsweise wegen, nicht zweifeln kann.

Unter der Einwirkung von rauchender Salpetersäure geht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure glatt in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzpunkt 86° über.

p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure. Lässt man auf das Kalisalz der zweiten, als o-Kresol-o-sulfonsäure beschriebenen Säure in der oben angegebenen[1]) vorsichtigen Weise 1 Mol. Brom einwirken, so gelingt es, einfach ein Bromatom einzuführen. Aus der einigermassen concentrirten Lösung des Reactionsproduktes krystallisirt direct das Kalisalz der bromirten Säure in glänzenden Krystallschuppen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
K = 17,26	17,10 %.

Die diesem Kalisalz zu Grunde liegende gebromte Säure ist allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der oben (S. 325) erwähnten, von uns durch Sulfoniren des p-Brom-o-kresols erhaltenen Bromkresolsulfonsäure; und damit ist der Beweis geliefert, dass beim Bromiren der o-Kresol-o-sulfonsäure das eintretende Bromatom der Hydroxylgruppe gegenüber die Parastellung, die zugleich die Metastellung gegenüber der Sulfongruppe ist, einnimmt.

Indem wir uns die ausführlicheren Mittheilungen über diese Brom-o-kresol-sulfonsäure bis zur Beendigung der eingehenderen Untersuchung vorbehalten, sei hier nur hervorgehoben, dass diese Säure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° übergeführt wird, dass dagegen die Oxydation mit Chromsäure nicht zu einem Chinon führt, vielmehr unter Entwicklung von Brom und Bildung von Schwefelsäure eine tiefer gehende Zersetzung veranlässt.

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

I. Dimolekulares Cyanäthyl: $C_6H_{10}N_2$;

von

E. von Meyer.

Vor einigen Monaten habe ich über die Entstehung einer dem Cyanäthyl polymeren Verbindung aus letzterem kurz berichtet.[2]) Die Frage über die Molekulargrösse und

[1]) Siehe S. 324.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 411. In dem letzten, mir jetzt zugekommenen Hefte des Bulletin de la soc. chim. (vom 5. September 1888) findet sich zu einem recht unvollständigen Referate über meine eben

Constitution derselben wurde damals unberührt gelassen; jetzt sind die Versuche soweit gediehen, dass darüber, sowie über die Bildungsweise des neuen Körpers einige Klarheit gewonnen ist.

Zur Gewinnung desselben fügt man zu einer Lösung von Cyanäthyl (30 Grm.) in der gleichen Menge absolutem Aether schnell Natrium (etwa 6—7 Grm.) in kleinen Stücken. Die Reaction beginnt sehr bald unter Bildung eines weissen, pulverigen Niederschlages und Entweichen von Gas (Aethan). Durch Umschütteln sorgt man thunlichst dafür, dass die Fällung nicht zu fest die Natriumstücke umkleide. Hört die ätherische Lösung zu sieden auf, so erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, saugt sodann den Niederschlag ab und trägt denselben, nach dem Auswaschen mit nicht zu viel Aether, in Wasser ein. Hierbei löst er sich zum Theil unter gleichzeitigem Abscheiden eines Oeles, welches, mit der stark alkalischen Flüssigkeit zusammenstehend, allmählich, in der Kälte ziemlich bald, bei Sommerwärme erst nach Tagen, zu prachtvollen Krystallen von tafelförmigem Habitus erstarrt. Durch Auswaschen der zerkleinerten Krystalle mit kaltem Wasser, Abpressen und Trocknen im Exsiccator erhält man die Verbindung rein. — Auch durch Ausschütteln des durch Wasser zerlegten Produktes mit Aether und Verdunsten dieses, gewinnt man leicht dieselbe. Das Krystallisiren der lange, namentlich in Folge anhaftenden Aethers flüssig bleibenden Substanz wird durch Einbringen eines Krystalles sehr beschleunigt.

---

citirte Mittheilung folgende Note: „*Les faits indiqués dans ce mémoire sont identiques à ceux, que MM. Hanriot et Bouveault ont annoncés à la Société chimique* (Bull. **49**, 242), *et qu'ils ont étendus depuis à d'autres nitriles*".

Statt, wie ich fürchtete, auf eine von mir übersehene Arbeit der genannten Chemiker zu stossen, fand ich an der angezogenen Stelle eine kurze Bemerkung, welche in dem „Extrait des Procès-verbaux" enthalten ist. Darin wird auf ein Natriumcyanäthyl hingewiesen, dessen Entstehung schon vor 8 Jahren von mir wahrscheinlich gemacht war (dies. Journ. [2] **22**, 364). Ferner ist gesagt, dass „bei niederer Temperatur durch Einwirkung von Natrium auf Propionitril sich ein basischer Körper bildet, welcher bei 48° schmilzt". Derselbe könnte nach seinem Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen dimolekularen Cyanäthyl identisch sein und ist es vielleicht; jedoch kann letzteres sicherlich nicht als Base bezeichnet werden.

Dass ich diese Notiz übersehen habe, ist gewiss verzeihlich; denn die *Extraits* etc. pflegen wohl die Meisten nicht zu lesen. Meine oben mitgetheilten Versuche waren im Juli abgeschlossen; schon damals wurde darüber berichtet in der Sitzung der hies. chem. Gesellschaft vom 23. Juli). Inzwischen ist das Referat über einen gelegentlich der letzten Naturforscher-Versammlung zu Cöln gehaltenen Vortrag in der Chemiker-Zeitung erschienen.

Die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen Cyanäthyl und Natrium verläuft, wie durch quantitative Versuche festgestellt ist, folgendermassen: 1 Atom Na entzieht einem Mol. Cyanäthyl das Cyan, ein zweites At. Natrium bildet Natriumcyanäthyl, während der dabei freiwerdende Wasserstoff mit dem Aethyl des ersten Mol. Cyanäthyl zu Aethan zusammentritt. Das Natriumcyanäthyl besteht aber nur vorübergehend; es vereinigt sich mit einem weiteren Mol. Cyanäthyl zu dem Natriumderivat der neuen Verbindung. Folgende Gleichungen erläutern diese Vorgänge:

I. $$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5CN \\ C_2H_5CN \end{matrix} = \begin{matrix} NaCN + C_2H_5.H \\ + C_2H_4NaCN \end{matrix},$$

II. $$\underbrace{C_2H_4NaCN}_{\text{Natrium-cyanäthyl.}} + C_2H_5CN = C_6H_9NaN_2.$$

Dass das Natrium, welches in Reaction tritt, sich zur Hälfte als Cyannatrium in dem Produkte findet, wurde durch Bestimmung des Cyan- und des Gesammt-Natriumgehaltes in aliquoten Theilen der wässrigen Lösung bestimmt:

Eine beliebige Menge des weissen, ätherfeuchten Produktes wurde in Wasser eingetragen, die eine Hälfte der Lösung mit Salzsäure, sodann mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand (Na_2SO_4) geglüht und gewogen. Die andere Hälfte, mit Silbersolution, sodann mit Salpetersäure versetzt, gab Cyansilber. — So wurden bei einem Versuche erhalten: 1,088 Grm. Na_2SO_4 und 0,9928 Grm. AgCN, entsprechend 0,353 Grm. Na und 0,172 Grm. Na, also im Verhältniss 2,05 : 1, bei einem zweiten Versuche 0,5676 Grm. Na_2SO_4 und 0,3509 Grm. AgCN, entsprechend 0,1191 Grm. Na und 0,0602 Grm. Na = 1,98 : 1.

Die Ausbeute an der polymeren Verbindung $C_6H_{10}N_2$ steht ebenfalls im Einklange mit jener Annahme des Verlaufes der obigen Reaction; denn bei Anwendung genügender Mengen Cyanäthyl wurde die 2,1—2,3 fache Menge der Polymeren im Verhältniss zum verbrauchten Natrium gewonnen (berechnet auf 1 Thl. Na 2,38 Thle. $C_6H_{10}N_2$).

Die neue Verbindung schmilzt bei 47°—48°, wird aber vor dem Schmelzen weich und durchscheinend. Sie lässt sich fast unzersetzt destilliren; ihre Siedetemperatur wurde bei 257°—258° (uncorrigirt) beobachtet. In Wasser löst sie sich wenig, erleidet aber in der Wärme damit eine eigenthümliche Zersetzung; von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Die Analysen ergaben ihre atomistische Zusammensetzung gleich der des Cyanäthyls.

0,1737 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,4181 Grm. CO_2 = 65,5 % und 0,144 H_2O = 9,18 % H.

0,1625 Grm. gaben 35,3 Ccm. N bei 11° und 751 Mm. Druck = 25,63 % N.

0,2229 Grm. lieferten 48 Ccm. N bei 11° und 755 Mm. Druck = 25,5 % N.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_8	65,46 %	65,5 %	—	—
H_5	9,09 „	9,18 „	—	—
N	25,45 „	—	25,63 %	25,5 %

Die Bestimmung der Dampfdichte und namentlich das chemische Verhalten der Verbindung lassen keinen Zweifel daran aufkommen, dass dieselbe das doppelte Molekulargewicht des Cyanäthyls besitzt.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Verfahren im Diphenylamindampf bestimmt. 0,0892 Grm. verdrängten 20,0 Ccm. Luft (bei 19° und 756 Mm. Druck); daraus berechnet sich die Dichte zu 3,8, das Molekulargewicht zu 109,7. Berechnet 110,0

Nach Raoult's Methode, aus der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungsmitteln das Molekulargewicht abzuleiten, werden etwas höhere Werthe erhalten, welche aber dem berechneten ziemlich nahe kommen.

Das chemische Verhalten der polymeren Verbindung bestätigte nicht nur jene Molekulargrösse derselben, sondern lieferte auch den Schlüssel zur Deutung ihrer chemischen Constitution.

Durch starkes Erhitzen des Körpers über seine Siedetemperatur zerlegt er sich nahezu vollständig in 2 Mol. Cyanäthyl. Diese Rückverwandlung war nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 330°—340° eingetreten: das Produkt hatte den Siedepunkt des Cyanäthyls.

Mit Säuren erleidet die polymere Verbindung eine eigenthümliche Zersetzung. Schüttelt man sie mit concentrirter Salzsäure, so löst sie sich, aber unter deutlicher Erwärmung scheidet sich sehr bald reichlich Chlorammonium neben einem Oele ab. Verdünnte Säuren wirken ganz ähnlich. In der Kälte wird nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak eliminirt, die andere ist in jenem Oele enthalten. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen aus der schwach sauren Flüssigkeit neben einem, ammoniakalische Silberlösung stark reducirenden Körper über, welcher noch nicht näher untersucht ist; es besitzt einen eigenthümlichen, ätherisch-süsslichen Geruch, lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; die Hauptmenge geht zwischen 185° und 191° über. Entzieht man dieses Oel der verdünnten schwefelsauren Lösung mit Aether, schüttelt diesen zur Entfernung von ebenfalls entstandener Propionsäure und etwas Blausäure mit Sodalösung und trocknet dann mit Kalk, so erhält man durch Verdunsten des Aethers das Oel genügend rein. Dasselbe

ist aus dem ursprünglichen Körper dadurch entstanden, dass an Stelle von Imid (NH) Sauerstoff getreten ist:

$$C_6H_{10}N_2 + H_2O = H_3N + C_6H_9NO.$$

0,1921 Grm. desselben gaben 20,9 Ccm. N bei 17° und 752 Mm. Druck = 12,7 % N; berechnet 12,61 %.

Ebenso leicht, wie diese Verbindung aus dem dimolekularen Cyanäthyl hervorgeht, lässt sie sich in dieses zurückverwandeln, und zwar durch Behandeln mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak, welches dieselbe zuerst löst; nach einigem Stehen hat sich wieder ein Oel abgeschieden, welches mit Aether aufgenommen wurde; durch Trocknen desselben mit Kalk und Verdunsten erhält man die charakteristischen Krystalle der Verbindung $C_6H_{10}N_2$; der Schmelzpunkt lag etwas tiefer: 44°—45°.

0,1791 Grm. lieferten 39,3 Ccm. N bei 16° und 757 Mm. Druck = 25,5 % berechn. 25,46 %.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich ein ziemlich sicherer Schluss auf die Constitution beider Körper ziehen. Das dimolekulare Cyanäthyl kann als α-Imidopropionylcyanäthyl: $\begin{matrix} C_2H_5C(NH) \\ \dot{C}H(CH_3).CN \end{matrix}$, das mit Säuren daraus entstehende Oel als α-Propionylcyanäthyl oder α-Cyandiäthylketon:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3).CN \end{matrix}$$

betrachtet werden. Das weitere Verhalten dieser Verbindungen ist mit dieser Auffassung im Einklange, auch die Bildungsweise der ersteren aus Cyanäthyl ausserordentlich einfach zu erklären.

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° kurze Zeit erhitzt, erfährt das Imidopropionylcyanäthyl, resp. das zuerst daraus entstandene Propionylcyanäthyl, grösstentheils Zersetzung in Ammoniak, Kohlensäure und Diäthylketon. Man kann annehmen, dass vorübergehend α-Propionylpropionsäure erzeugt wird, welche, analog der Acetessigsäure, die eben erwähnte Spaltung erfährt:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix} + 2H_2O = H_3N + \begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)COOH \end{matrix} = CO_2 + C_2H_5CO.C_2H_5.$$

Der Inhalt des unter starkem Druck sich öffnenden Rohres wurde mit Aether, dieser sodann mit Sodalösung ausgeschüttelt; das nach dem Verjagen desselben bleibende,

mit Chlorcalcium getrocknete Oel ging fast vollständig zwischen 100° und 101° über und hatte sonst die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Diäthylketons:

0,1168 Grm gaben 0,2984 Grm. CO_2 u. 0,1274 Grm. H_2O = 69,67 % C und 12,05 % H, berechnet 69,77 und 11,65.

Das Propionylcyanäthyl wird durch Kalilauge, in welcher es sich löst, grösstentheils in Propionsäure und Ammoniak gespalten:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix} + 3H_2O = 2C_2H_5COOH + NH_3;$$

durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Propionsäure übergetrieben und in ihr Silbersalz umgewandelt:

0,244 Grm. der ersten Fraction desselben hinterliessen 0,146 Grm. Ag = 59,95 %.

0,1568 Grm. (zweite Fraction) lieferten 0,0941 Grm. Ag = 60,0 %. Propionsaures Silber enthält 59,7 % Ag.

Neben Propionsäure entsteht auch hier ein Silberlösung stark reducirender Körper, welcher ebenfalls bei der Zersetzung des ursprünglichen Imidopropionylcyanäthyls mit kochendem Wasser sich zu bilden scheint. Diese Reaction muss noch genauer untersucht werden; die Vermuthung ist aber vielleicht erlaubt, dass das zuerst erzeugte Propionylcyanäthyl theilweise in α-Oxydiäthylketon und Blausäure, welche dabei reichlich entsteht, zerlegt wird:

$$C_2H_5CO \cdot CH(CH_3)CN + H_2O = HCN + C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)OH.$$

Die Oxydationsprodukte verdienen, gleich dieser hypothetischen Verbindung, noch ein genaues Studium.

Durch Reduction des α-Imidopropionylcyanäthyls mit Natrium in alkoholischer Lösung wird viel Propylamin neben wenig Ammoniak gebildet; ein anderes Produkt konnte nicht isolirt werden. Das Propylamin, dessen Entstehung aus nascirendem Cyanäthyl leicht verständlich ist, wurde mit dem Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, der Rückstand mit Alkohol behandelt, und die so gewonnene Lösung einer fractionirten Fällung mit alkoholischem Platinchlorid unterworfen. Die dritte und vierte Fällung waren salzsaures Propylamin-Platinchlorid: $[(C_3H_7)H_3NCl]_2 \cdot PtCl_4$, welches 36,9 % Platin enthält.

0,184 Grm. gaben 0,0689 Grm. Pt = 37,4 %.

0,0735 Grm. hinterliessen 0,027 Grm. Pt = 36,8 %.

Lässt man Natrium auf geschmolzenes Imidopropionylcyanäthyl einwirken, so beginnt plötzlich eine heftige Reaction, bei der reichlich Cyanäthyl überdestillirt, welches zum Theil in Kyanäthin umgewandelt wird.

Das α-Imidopropionylcyanäthyl steht zu dem Cyanäthyl in einer ganz ähnlichen Beziehung, wie das sogenannte Aldol

zum Acetaldehyd, insofern auch hier ein Atom Wasserstoff des einen Aldehydmoleküls zu dem zweiten Molekül tritt, und die beiden dadurch entstandenen einwerthigen Radikale sich unter Kohlenstoffbindung vereinigen:

$$\underbrace{CH_3COH}_{\underbrace{CH_3 . COH}_{\text{2 Mol. Acetaldehyd.}}} = CH_3C(OH)H \quad \dot{C}H_2 . COH$$

$$\underbrace{C_2H_5 . CN}_{\underbrace{CH_2(CH_3)CN}_{\text{2 Mol. Cyanäthyl.}}} = C_2H_5C(NH) \quad \dot{C}H(CH_3)CN$$

Auch mit der Entstehung von Dicyandiamid aus Cyanamid kann die des Imidopropionylcyanäthyls verglichen werden, wenn man das erstgenannte als Cyanguanidin auffassen darf.

Die Bildungsweise des neuen Körpers aus Cyanäthyl mittelst Natrium lässt sich zwanglos in folgender Weise erklären. Das nascirende Natriumcyanäthyl vereinigt sich mit einem Mol. Cyanäthyl derart, dass das Natrium von dem Kohlenstoffatom zu dem stärker elektronegativen Stickstoff des zweiten Mol. Nitril wandert, und gleichzeitig Kohlenstoffbindung eintritt:

$$\begin{matrix} C_2H_5CN \\ C^{Na}_{H}(CH_3)CN \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5C(NNa) \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix}$$

Diese höchst unbeständige Verbindung wird durch Wasser in α-Imidopropionylcyanäthyl und Natronhydrat zersetzt.

Für die vorübergehende Bildung von Natriumcyanäthyl, dessen Bestehen in dem ursprünglichen Produkte der Wechselwirkung von Cyanäthyl und Natrium ich früher angenommen hatte[1]), spricht folgender Versuch: Zu einer Lösung von Cyanäthyl (6 Grm.) und Chlorkohlensäureäther (10 Grm.) in Aether wurde Natrium (4 Grm.) in Stückchen gefügt, worauf eine lebhafte Reaction unter Abscheidung einer bräunlichrothen voluminösen Masse eintrat. Die ätherische Lösung hinterliess ein Oel, welches zum grossen Theil von 200°—230° überging; dasselbe enthielt α-Cyanpropionsäureäther, dessen Entstehung nach den mit dem Benzylcyanid von V. Meyer u. a. gemachten Erfahrungen gemäss folgender Gleichung vorausgesehen war:

$$\underbrace{\begin{matrix} CHNa(CH_3) \\ \dot{C}N \end{matrix}}_{\text{Natriumcyanäthyl.}} + ClCOOC_2H_5 = \underbrace{\begin{matrix} CH(CH_3) . COOC_2H_5 \\ \dot{C}N \end{matrix}}_{\alpha\text{-Cyanpropionsäureäther.}} + NaCl.$$

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 37, 412.

Durch Verseifen des Oeles mit Kalilauge, Ansäuern der Lösung und Schütteln mit Aether wurde Isobernsteinsäure erhalten, welche durch ihren Schmelzpunkt sowie ihre Spaltung in Kohlensäure und Propionsäure charakterisirt wurde. Auch das Silbersalz wurde dargestellt, und seine Zusammensetzung ermittelt:

0,2074 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0,1348 Grm Ag = 65,0 %, berechnet 65,06 %.

Das merkwürdige Verhalten der Natriumverbindung des Imidopropionylcyanäthyls zu Nitrilen habe ich seit meiner ersten verläufigen Mittheilung[1]) darüber zum Gegenstande eingehender Versuche[2]) gemacht, welche für die rationelle Auffassung des Kyanäthins und ähnlicher Basen von Bedeutung sind; ich gedenke, bald eingehend darüber zu berichten.

Die Untersuchung des Cyanmethyls hat Hr. Holtzwart in ähnlicher Richtung unternommen, wie die obige des Cyanäthyls. — Mit der entsprechenden Erforschung des Cyanbenzyls, sowie einiger anderer Cyanide ist Hr. Wache seit längerer Zeit beschäftigt. — Endlich sei erwähnt, dass die Einwirkung von Cyankohlensäure- und Cyanessigäther auf die Natriumverbindung des Imidopropionylcyanäthyls in Angriff genommen ist.

Leipzig, Anfang Oktober 1888.

Ueber ein dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$;

vorläufige Mittheilung

von

R. Holtzwart.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Wechselwirkung von Natrium und Cyanmethyl in ätherischer Lösung untersucht. Hierbei entsteht ein weisser salzartiger Körper, analog dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl; ausserdem entwickelt sich Methan. Der Niederschlag, abgesaugt, wird entweder in wenig Wasser

[1]) A. a. O. **37**, 412.

[2]) Ein kurzer Bericht über dieselben findet sich in der Chemiker-Zeitung 1888 Nr. 79.

eingetragen oder mit wasserhaltigem Aether ausgekocht. Im ersteren Fall scheidet sich auf der Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt und Cyannatrium enthält, ein gelbes Oel ab, welches zur Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren derselben, am besten aus einem Gemische von Aether und Ligroïn, erhält man schneeweisse Nadeln. — Kocht man dagegen das weisse Produkt mit wasserhaltigem Aether längere Zeit und filtrirt denselben ab, so gewinnt man eine Lösung, aus welcher sich dieselben weissen Nadeln abscheiden. Die Ausbeute ist im letzteren Fall besser.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht unbeträchtlich in Wasser, schwer in Ligroïn. — Der Schmelzpunkt liegt bei 52°—53°. — Die Analyse ergiebt dieselbe procentische Zusammensetzung wie Cyanmethyl. — Die Dampfdichte entspricht der verdoppelten Formel, also $C_4H_6N_2$.

Darnach und nach der Ausbeute an dem neuen Körper kann man sich diesen nach folgenden Gleichungen entstanden denken:

I. $$3\,C_2H_3N + Na_2 = NaCN + CH_4 + C_4H_5N_2Na$$

II. $$C_4H_5N_2Na + H_2O = C_4H_6N_2 + NaOH.$$

Eine bemerkenswerthe Umwandlung erfährt der Körper durch Kochen mit Wasser. Unter Entbindung von Ammoniak bildet sich ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslicher, daraus krystallisirender Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2O$ nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_6N_2 + H_2O = C_8H_8N_2O + 2NH_3.$$

Daneben entsteht ein flüchtiger, Silberlösung reducirender Körper (Cyanaceton, resp. Oxyaceton?), sowie Blausäure.

Mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zusammengebracht, bildet $C_4H_6N_2$ zunächst einen gelben, amorphen, leicht zersetzlichen Niederschlag (nach der Chlorbestimmung $(C_4H_6N_2)_2CH_3COCl$, welcher durch Wasser zersetzt, ein weisses, krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Pulver hinterlässt. Die Analyse ergibt die Formel: $C_8H_9N_3$; die Entstehung des Körpers erhellt aus der Gleichung:

$$(C_4H_6N_2)_2CH_3COCl + H_2O = C_8H_9N_3 + NH_4Cl + CH_3COOH.$$

Die Versuche, aus dem obigen natriumhaltigen Produkte mit Nitrilen dem Kyanäthin ähnliche Basen darzustellen, sind noch nicht völlig abgeschlossen; ich hoffe aber, bald über dieselben im Zusammenhange mit der oben angedeuteten Untersuchung zu berichten.

Leipzig, Anfang October 1888.

Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen;

(Aus dem Laboratorium in Lund)

mitgetheilt von

C. W. Blomstrand.

In einem schon vor geraumer Zeit in diesem Journale[1]) erschienenen Aufsatze: „Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels" hatte ich mir die Aufgabe gestellt, ältere Beweise anzuführen und neue beizubringen für die Unumgänglichkeit der Annahme eines nach bestimmten Regeln wechselnden, statt des immer noch von vielen Chemikern unerlässlich geforderten constanten Atomwerthes, oder, wie es sich nach meiner Auffassung am schärfsten ausdrücken lässt, für die dringende Nothwendigkeit, die von Alters her angewandten, wenn auch noch nicht als solche bezeichneten Sauerstofftypen neben den Wasserstofftypen der neueren Zeit einzuführen. Es handelte sich, kurz gesagt, darum, den Sauerstoff neben dem Wasserstoffe als massgebend für die Sättigung anzuerkennen, und dies einfach deshalb, weil die Grundeigenschaft der Elementaratome, die wir Sättigungscapacität oder Atomwerth nennen, keinesweges eine ausschliesslich quantitative, wie es gewöhnlich ohne weiteres angenommen wird, sondern zu gleicher Zeit auch insofern eine entschieden qualitative ist, dass sie überhaupt mit der Qualität oder den elektrochemischen Eigenschaften der Grundstoffe in nächstem Zusammenhange steht und also auch bei denjenigen, die mehr bestimmt nach der einen oder anderen Richtung, positiv oder negativ, wirken, gegen elektrochemisch so verschiedene Materien wie Wasserstoff und Sauerstoff sich ganz natürlich in verschiedener Weise äussert. So ist wohl, musste ich mir sagen, z. B. der vieratomige Schwefel dieselbe Materie wie der zweiatomige, aber nach seinen Eigenschaften verhält er sich doch, als

[1]) Band 27, S. 161—198, Jahrg. 1883.

wenn er eine ganz andere wäre. Wie dieser in Allem dem entschieden negativen, ebenfalls zweiatomigen Sauerstoffe ähnelt, so entspricht jener ebenso vollständig den elektrochemisch unbestimmten und erst bei Mithülfe anderer, positiver oder negativer Atome oder Atomcomplexe als Radicale wirksamen mehratomigen Grundstoffen, wie vor Allem unter den auch sonst am nächsten stehenden dem Kohlenstoffe und dem Stickstoffe. Als nur ein neues Beispiel von diesem die mehrwerthigen Grundstoffe ganz besonders augenfällig kennzeichnenden Streben zur Bildung zusammengesetzter Radicale, lag es nun nahe, den Vergleich zwischen dem zwei- und vierwerthigen Schwefel und dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff weiter, als es vormals geschehen war, durchzuführen, indem ich aus der schon bewiesenen Existenz von Alkylschwefelbasen, die augenscheinlich in ganz derselben Weise wie die schon seit lange bekannten Stickstoffbasen, nur unter Steigerung des Sättigungsvermögens entstehen, den natürlichen Schluss ziehen zu können glaubte, dass es den Metallstickstoffbasen völlig entsprechende Metallschwefelbasen geben musste, oder in Formeln ausgedrückt (R = Alkoholradical, M = Metall), dass, wie

$$HCl + \overset{III}{N}H_3 = H.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ oder } \overset{V}{N}H_4.Cl$$

und

$$RCl + \overset{II}{S}R_2 = R.\overset{IV}{S}R_2.Cl \text{ oder } \overset{IV}{S}R_3.Cl$$

völlig einander entsprechen, so auch dieselbe Uebereinstimmung zu erwarten war zwischen

$$MCl + \overset{III}{N}H_3 = M.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ und } MCl + \overset{II}{S}R_2 = M.\overset{IV}{S}R_2.Cl$$

$$MCl + 2\overset{III}{N}H_3 = M.\overset{V}{N}H_3.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ und}$$

$$MCl + 2\overset{II}{S}R_2 = M.\overset{IV}{S}R_2.\overset{IV}{S}R_2.Cl \text{ u. s. w.}$$

Der Versuch, für welchen ich aus naheliegenden Gründen unter den Metallen vor anderen das Platin und unter den Alkoholradicalen das Aethyl wählte, hatte die Voraussetzung bestätigt[1]), und noch ein Beweis für das Vorhandensein und

[1]) Ueber ältere Versuche von A. Loir 1853, vergl. cit. Abhandl. S. 190.

die durchgreifende Bedeutung der wechselnden Sättigungscapacität war gewonnen.

Weil also gelegentlich des fraglichen Aufsatzes die hier kurz erwähnten allgemein theoretischen Fragen von vornherein den Hauptgegenstand ausmachten, so musste von selbst folgen, dass ich bezüglich meiner Beobachtungen über die Platinäthylsulfine nur dasjenige mittheilte, was mit besonderer Rücksicht darauf von einigem Belang war. Von einer näheren Beschreibung der verschiedenen Verbindungen war also keine Rede, von analytischen Belegen wurde nichts mitgetheilt, und das mehr erschöpfende Studium, welches diese besondere Körperklasse ohne Frage wohl verdiente, wurde, wie ich auch am Ende des Aufsatzes bemerkte, der Zukunft überlassen.

Es ist nun meine Absicht, im Folgenden kurz Bericht zu erstatten über eine Reihe eingehender Untersuchungen über Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradicalen, Arbeiten, welche seit dem Erscheinen des erwähnten Aufsatzes im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, nämlich mit Methyl von C. Enebuske, mit Propyl und Isopropyl von C. Rudelius, mit Butyl, Isobutyl und Benzyl von H. Löndahl. Wohl konnte die Reihe noch weiter ausgedehnt werden, ehe der Gegenstand völlig erschöpft war. Ich glaube jedoch annehmen zu können, dass er schon jetzt zu einem gewissen Abschlusse gelangt ist, und finde den jetzigen Zeitpunkt für die nähere Berichterstattung besonders zweckmässig, weil neuerdings ein vierter meiner Schüler, M. Weibull, welcher für die erwähnten Abhandlungen die grosse Mehrzahl der krystallographischen Beiträge geliefert hatte, auch in einem deutschen Journale[1]) unter dem Titel: „Ueber die Platinverbindungen der Alkylsulfide“ die Ergebnisse derselben Untersuchungen, mit den von seinem Standpunkte aus nöthigen eigenen Ergänzungen und Controlversuchen, vollständig darlegt, insofern sie in rein krystallographischer Hinsicht ein besonderes Interesse darbieten. Was übrigens in fremden Sprachen, wie z. B.

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 2 u. 3, 1888.

in den Berichten d. d. chem. Ges., über den Gegenstand vorgekommen ist, beschränkt sich meines Wissens auf ganz kurze Mittheilungen, die einen etwas mehr eingehenden Bericht, wie den hier fraglichen, keineswegs überflüssig machen.

Zuvor kann ich nicht umhin, meinen Versuch, die leitenden Reactionen theoretisch zu erklären, in Erinnerung zu bringen und die Bemerkungen, welche die später gewonnene Erfahrung veranlassen kann, daran zu knüpfen.

Platochlorkaliumlösung giebt beim Schütteln mit 2 Mol. Aethylsulfid ($S(C_2H_5)_2 = SAe_2$) als gelbe, flockige Fällung das erste Chlorid, welches ich als α-Chlorid bezeichne.

Beiläufig gesagt, wurde die Vollständigkeit der Reaction und die Unlöslichkeit des Chlorids in kaltem (KCl-haltigem) Wasser durch einen Versuch bewiesen, wobei aus 15,91 Grm. K_2PtCl_4 und 6,87 Grm. SAe_2 17,20 Grm. statt berechnet 17,09 Grm. Chlorid dem gefundenen Gewichte nach erhalten wurden.

Wird dieses Chlorid unter Wasser in derselben Weise mit $2SAe_2$ behandelt, so erhält man zuletzt, abgesehen von einer geringen Menge eines öligen Körpers, eine ganz klare Lösung. An der Luft scheidet sich allmählich ein zweites Chlorid, β-Chlorid, in krystallinischen Krusten ab.

Nur der Vergleich mit den Stickstoffbasen schien mir den Schlüssel zur Erklärung dieser sonderbaren Verhältnisse zu geben.

In Analogie mit dem zuerst entstehenden Peyrone'schen Chlorid wäre das α-Chlorid Platoäthylsemidisulfinchlorid $Pt^{SAe_2 . SAe_2 . Cl}_{Cl}$.

Wie aus Peyrone's Chlorid das normale Diaminchlorid, so entstände hier mit $2SAe_2$, wenn auch nur vorübergehend, das in Wasser leicht lösliche Disulfinchlorid $Pt^{SAe_2 . SAe_2 . Cl}_{SAe_2 . SAe_2 . Cl}$, und endlich, wie aus dem Diaminchlorid Reiset's ein zweites Chlorid, als Zersetzungsprodukt desselben das symmetrische Sulfinchlorid $Pt^{SAe_2 . Cl}_{SAe_2 . Cl}$.

Zum weiteren Beweis für die Berechtigung dieser Annahme stellte ich Versuche an, um bei Anwendung verschiedener Sulfide, wie z. B. im ersten Stadium des Aethyl-, im zweiten des Propylsulfides, gemischte Sulfinchloride zu erhalten, indem aus dem Disulfinchloride $Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\SPr_2 . SPr_2 . Cl\end{matrix}$ als Produkt der Zersetzung das Chlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SPr_2 . Cl\end{matrix}$ von vornherein zu erwarten war. Der Versuch schien die Annahme zu bestätigen.

Die später ausgeführten Untersuchungen von Sulfidverbindungen anderer Alkoholradikale, wovon im folgenden die Rede sein wird, wie des Propyls, des Butyls u. s. w., haben keinen Anlass gegeben, an der Berechtigung dieser Auffassung zu zweifeln. So lag z. B. nahe, (vergl. z. B. Löndahl über die Butylverbindungen) darin eine Anleitung zu suchen für die Entscheidung in zweifelhaften Fällen, wie z. B. bei gleichzeitiger Entstehung beider Chloride neben einander, ob der Bau eines Chlorides dieser oder jener, α- oder β-, der unsymmetrische oder symmetrische sein mag, indem sich annehmen lässt, dass

1. ein unsymmetrisches Chlorid bei Behandlung mit dem betreffenden Alkylsulfid in ein isomeres Chlorid übergeht, ein symmetrisch gebautes dagegen nicht verändert wird, und

2. dass bei Einwirkung von Silbersalz das symmetrische Chlorid sich viel leichter vollständig zersetzt, als das unsymmetrisch gebaute, welches Chlor theilweise an Platin gebunden enthält. Voraussetzungen, die sich auch bestätigt zu haben scheinen.

Die chemischen Gründe sprechen also immer noch für die anfänglich aufgestellte Hypothese über die Zusammensetzung.

Es giebt jedenfalls einen Umstand, welcher allerdings für einen jeden Versuch, die Isomerieverhältnisse zu erklären, einen gewissen Grad von Unsicherheit mit sich bringt, nämlich das mehr oder minder vollständige Fehlen der einen Reihe von Derivaten der beiden Chloride. In jedem Falle sind neben den zwei Chloriden niemals zwei entsprechende Bromide und Jodide angetroffen worden. Unter den Haloid-

verbindungen steht das eine Chlorid ganz isolirt da. Dass dem so ist, lässt sich wohl allerdings aus der verschieden festen Bindung der drei Haloide an Platin befriedigend genug erklären (vergl. Rudelius über die Propylverbindungen). Es ist jedoch nichts als eine blosse Annahme, wenn, wie es am nächsten liegt, die Bromide und Jodide als symmetrisch gebaut, also als Analoga des β-Chlorids aufgefasst werden, weil bei solchem Bau von vornherein die grösste Beständigkeit zu erwarten war.

Weibull, welcher dagegen zur Erklärung der Isomerien ausschliesslich die krystallographischen Verhältnisse entscheiden lässt, nimmt ebenfalls von vornherein an, dass die Bromide und Jodide symmetrisch gebaut sind, findet aber die Forderungen der Isomorphie am besten dadurch befriedigt, dass er den von mir, als den zuerst entstehenden, sogenannten α-Chloriden ebenfalls den symmetrischen Bau zuschreibt. Wenn er also die Buchstabenzeichen α und β denselben Chloriden, wie den von mir so bezeichneten, beilegt, will er dagegen in Bezug auf den rationellen Bau der Chloride den Zeichen eine entgegengesetzte Bedeutung geben, während er doch in jedem Falle darüber keinen Zweifel hegt, dass die beiden Chloride wirklich chemisch und nicht nur physikalisch verschieden sind.[1])

Mit voller Anerkennung der Bedeutung der krystallographischen Gesetzmässigkeiten für die den inneren Bau der Verbindungen betreffenden Fragen und übrigens nicht im Stande, über die besondere Beweiskraft der hier fraglichen krystallographischen Gründe näher zu urtheilen, bedenke ich mich jedoch nicht, von meinem Standpunkte aus die rein chemischen Gründen gelten zu lassen, und zwar um so eher, weil die jüngeren Chemiker, über deren Arbeiten zu berichten, hier meine nächste Aufgabe ist, sich ebenfalls derselben Auffassung angeschlossen haben. Dass, wie oben erwähnt, die Isomerieverhältnisse hier bei weiten unentwickelter hervortreten, als bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen, giebt übrigens der ganzen Frage über die Erklärung der-

[1]) Vergl. a. a. O. S. 148.

selben eine viel untergeordnetere Bedeutung, als es sonst der Fall sein würde. Die jetzt vorliegenden Thatsachen reichen nicht hin, um den Widerspruch der Ansichten endgültig zu lösen.

In Betreff der allgemeinen Reactionserscheinungen mag ferner erwähnt werden, dass ich zunächst in der Fällung der Sulfatlösung mit den betreffenden Alkalisalzen für die Darstellung der Bromide, Jodide und Nitrite eine sehr bequeme Methode aufgefunden hatte. Die directe Darstellungsweise wurde erst später und zuerst von Rudelius auch hier angewandt, indem er z. B. durch Erhitzen von Platochlorkaliumlösung mit der äquival. Menge von KJ das dazu nöthige Platojodkalium erhielt. Behufs Darstellung von Platochlorkalium ist die Reduction des Chloridkaliumsalzes mit schwefliger Säure, wie auch Rudelius genauer nachgewiesen hat, die ohne jeden Vergleich beste Methode unter den bisher vorgeschlagenen. Man braucht nur dafür zu sorgen, dass SO_2 nicht im Ueberschuss vorhanden ist.

Es wäre hier auch der rechte Platz, anzuführen, dass in Bezug auf die Ausführung der Analysen die Methode von P. Klason unter Verbrennung im Porzellanschiffe mit Salpetersäure im Gasstrome sich als die unbedingt zweckmässigste erwiesen hat, indem, wenigstens in ihrer jetzt vollendeteren Form, mit aller Schärfe neben einander Platin, Haloid und Schwefel sich bestimmen lassen. Für die einfache Platinbestimmung muss wegen der sonst leicht vor sich gehenden Verflüchtigung von Metall vor dem Glühen die Substanz durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure vollständig zerstört werden.

Einige Worte mögen hier endlich ihren Platz finden über die Lösungsmittel für die in Rede stehenden Substanzen. Das am kräftigsten als solches wirkende ist Chloroform, demnächst Schwefelkohlenstoff, sowie Alkohol, besonders beim Erwärmen, und Aether. Die Haloidverbindungen und die Nitrite, für welche dies besonders gilt, lösen sich nicht oder nur sehr schwierig in Wasser, während die grosse Mehrzahl der Sauerstoffsalze sehr leicht darin löslich sind.

Im Zusammenhange hiermit verdient bemerkt zu werden, dass es besonders bei den Chloriden nicht selten eintrifft, dass, ganz wie sonst so oft das Wasser, das Lösungsmittel, vor Allem das Chloroform, bei der Krystallbildung mitwirkt, aber, als sehr lose gebunden, unter gewöhnlichen Verwitterungserscheinungen bald vollständig weggeht. Das eigenthümliche Mattwerden gewisser Krystalle wurde früh bemerkt, aber erst später von Weibull bei seinen krystallographischen Studien, als auf der Gegenwart von Krystallchloroform, Krystallschwefelkohlenstoff u. s. w. beruhend, genügend erklärt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zu den einzelnen Verbindungsreihen über, und mache dabei den Anfang mit den von mir selbst untersuchten Aethylverbindungen.

I. Platinverbindungen des Aethylsulfids;

von Chr. Blomstrand.

Ich verzichte auch jetzt auf eine grössere Vollständigkeit in Bezug auf die verschiedenen im voraus zu erwartenden Derivate des als Ausgangspunkt dienenden Chlorides und beschränke mich auf die Ergänzung der früher gemachten Mittheilungen über die Ergebnisse meiner anfänglichen Untersuchung. Zum Vergleich mit den Verbindungen anderer Alkoholradikale wird das Angeführte einigermassen hinreichen. Von den Analysen wurde ein Theil von Weibull und Rudelius ausgeführt, was ich hiermit dankend erwähne.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Radikale $Pt(SAe_2)_2$, entweder $= Pt^{SAe_2 . SAe_2}_{—}$ oder $Pt^{SAe_2}_{SAe_2}$.

Chloride.

α-Chlorid. Platoäthylsemidisulfinchlorid $Pt^{SAe_2 . SAe_2 . Cl}_{Cl}$.

Direkt dargestellt. Hochgelbe, wohl ausgebildete Krystalle. Schmelzp. 81°.

Monoklin: a : b : c = 1,5876 : 1 : 1,2610, $\beta = 86°\,4'$ Weibull.

Die Analyse ergab:

		Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	43,72 %	43,71 %	43,76 %	-
S_2	64	14,35 „	—	14,47 „	—
C_8	96	21,52 „	—	—	21,75 %
H_{20}	20	4,49 „	—	—	4,73 „
Cl_2	71	15,92 „	—	—	—
		100,00 %			

β-Chlorid. Platoäthylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SAe_2 . Cl\end{matrix}$.

Aus dem α-Chlorid mit $2SAe_2$. Grünlichgelbe Tafeln. Schmelzp. 106°.

Monoklin: a : b : c = 1,5567 : 1 : 1,2961, $\beta = 82°\,44'$.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	43,72 %	43,82 %	43,59 %	—
S_2	14,35 „	13,91 „	14,56 „	—
C_8	21,52 „	—	—	21,02 %
H_{20}	4,49 „	—	—	4,74 „

Bromid. Platoäthylsulfinbromid $Pt(SAe_2Br)_2$.

Aus Sulfatlösung mit KBr. Nach späteren Versuchen bei directer Darstellung wird dasselbe Bromid erhalten. Grosse rothgelbe Krystalle. Schmelzp. 118°.

Monoklin: a : b : c = 1,5072 : 1 : 0,98239, $\beta = 87°\,2{,}5'$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	36,45 %	36,33 %.

Jodid. Platoäthylsulfinjodid $Pt(SAe_2)_2$.

In Allem, wie das Bromid, in Bezug auf die Darstellung. Dunkelrothe, grosse Krystalle. Schmelzp. 136°.

Monoklin: a : b : c = 1,4714 : 1 : 0,9885, $\beta = 89°\,43'$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,00 %	30,73 %.

Doppelsalz von Chlorid mit Platinchlorür:

Platoäthylsulfinchloroplatinit: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl . Cl\\SAe_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Es war dies bei meinen Versuchen einer der zuerst erhaltenen Körper, indem ich, das Verhalten des Platochlorkaliums zu 1 Mol. SAe_2 prüfend, das erhaltene Produkt eine Zeit lang mit der Lösung erhitzte. Gelbes, in Alkohol

unlösliches Pulver. Ich habe ohne weiteres obige Formel statt der allerdings möglichen $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ Cl\end{matrix}$ angenommen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	54,78 %	54,77 %
S	8,99 „	8,87 „

Gemischte Sulfine.

Platoäthylmethylsulfinchlorid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ SMe_2 . Cl\end{matrix}$.

Methylsulfid ($2Me_2S$), zum Sulfinchloride gesetzt, verhielt sich ganz wie nach dem früher Mitgetheilten das Aethylsulfid. Die zuerst schmierige Masse ging ausser der geringen Menge eines sich abscheidenden Oeles schon nach einer halben Stunde in Lösung. Die Lösung wurde an der Luft allmählich trübe, beim Erwärmen schied sich sehr bald ein schweres Oel ab. Nach dem Erkalten fest, aber immer noch weich, sehr leicht schmelzend, während Platosulfinchlorid von Aethyl bei 106°, das von Methyl bei 159° schmilzt.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	46,65 %	46,71	47,10	47,02 %
S_2	15,31 „	—	—	16,12 „

Platoäthylpropylsulfinchlorid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ SPr_2 . Cl\end{matrix}$.

Platoäthylsulfinchlorid mit Normalpropylsulfid ($2SPr_2$) versetzt, verhielt sich im Hauptsächlichen wie bei dem vorigen Versuche. Nur trat die Lösung viel langsamer ein (nach etwa 36 Stunden) und brauchte viel mehr Wasser. Kaum erstarrender Syrup.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	41,14 %	40,94 %.

Platoäthylpropylsulfinjodid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . J \\ SPr_2 . J\end{matrix}$.

Aus der Wasserlösung des vorigen Chlorides mit Jodkalium. Nachher aus Chloroformlösung mit Alkohol gefällt in kleinen, glänzenden, licht rothgelben Krystallen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,60 %.

Die Versuche, deren Ergebnisse ich im Obigen mitgetheilt habe, waren von Anfang an ausschliesslich in der Absicht angestellt worden, meine allgemeine theoretische Auffassung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Etwas weiter geführt, wenn auch noch nicht zur völligen Lösung, finden wir die Frage über die gemischten Sulfine durch die Versuche von Rudelius, bei deren Darlegung wir zu derselben zurückkommen werden.

Platoäthylsulfinnitrit: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . ONO\\SAe_2 . ONO\end{matrix}$

Dieser interessante Körper wurde zuerst bemerkt, als ich bei Prüfung des Verhaltens der Sulfatlösung zu rauchender Salpetersäure beim Zutreten der Dämpfe dieser auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine glänzende Krystalle entstehen sah. Zur Darstellung in etwas grösserer Menge wendete ich dann salpetrige Säure, nachher viel einfacher Kaliumnitrit an. Ein in späterer Zeit angestellter Versuch zur directen Darstellung, mit Kaliumplatonitrit, hat (nach Weibull's krystallographischer Bestimmung) ganz denselben Körper ergeben. Aus Chloroform in ziemlich grossen rhombischen Krystallen. Rein weiss. In kaltem Wasser kaum löslich.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	41,75 %	41,77	41,82 %
S_2	13,71 „	—	13,60 „.

Ob man hier am richtigsten R.ONO oder $R.NO_2$ schreiben soll, muss ich unentschieden lassen. Die Aehnlichkeit mit den Haloidverbindungen könnte vielleicht am ehesten für das letztere sprechen.

Platoäthylsulfinsulfat: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . O\\SAe_2 . O\end{matrix}SO_2 + 7H_2O.$

Aus dem Chloride beim Zusammenreiben mit Silbersulfat unter Wasser und durch nachheriges längeres Erwärmen dargestellt. Viel leichter zu gewinnen durch Anwendung der mit $2SAe_2$ erhaltenen Chloridlösung. Sehr leicht löslich und in der Wärme zu einer schmierigen Masse eintrocknend. Lässt sich jedoch bei freiwilligem Verdampfen in für diese

Körper ungewöhnlich grossen, kurzen und dicken, flächenreichen, nicht wie die Haloidverbindungen glänzenden Krystallen erhalten. Die Analysen sind mit dergleichen Krystallen ausgeführt. In trocknem Zustande auch in Chloroform löslich.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	32,66 %	32,62	33,21 %	—
SO_3	13,40 „	13,37	—	—
H_{34}	5,69 „	—	—	5,56 %.

Phosphat: $(Pt2SAe_2)_3(O_3PO)_2$ oder $(PtS_2C_8H_{20})_3(O_3PO)_2 + 4H_2O$.

Aus dem Chloride mit Silberphosphat. Nach wochenlangem Eintrocknen über Schwefelsäure gelbliche, dick syrupöse Masse. Nicht krystallisirt erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	42,18 %	42,10 %
P_2O_5	10,24 „	9,65 „

Die grosse Löslichkeit des Phosphats ist allerdings um so mehr bemerkenswerth, weil es der gesättigten Reihe (mit 3R) angehört.

Leicht löslich ist auch das Nitrat. Doch lässt es sich krystallisirt erhalten und unter gewissen Umständen, die noch nicht genauer studirt worden sind, in Krystallen von viel geringerer Löslichkeit.

Schwerer löslich, also auch direct als Fällungen zu erhalten sind das Chromat, aus Chloroform in kleinen glänzenden, rothen Krystallen abgeschieden, und das Oxalat, weisses krystallinisches Pulver.

Ich erwähne im Zusammenhange hiermit die wichtigeren Reactionen der Sulfatlösung, welche, wie schon angedeutet, besonders gute Dienste für die Darstellung anderer Verbindungen leistet.

Wie die Haloidsalze, so geben auch die freien Haloidsäuren, HCl etc., Fällungen von den entsprechenden Haloidverbindungen, sowie die freie salpetrige Säure von Nitrit. Cyankalium giebt eine weisse Fällung, welche im Ueberschuss unter vollständiger Zersetzung leicht löslich ist, Blutlaugensalz eine starke weisse Fällung. Mit Ammoniumoxalat

entsteht in nicht zu verdünnter Lösung eine weisse, mit Kaliumchromat rothe Fällung. Brom fällt ein braunes Oel, woraus beim Lösen in Alkohol Krystalle von Tetrabromid erhalten werden.

Mit Barythydrat aus der Sulfatlösung oder mit Silberoxyd aus der Chloridlösung erhält man eine gelbliche, stark alkalisch reagirende Lösung des Sulfinhydrates.

Die gar zu leichte Zersetzbarkeit der Disulfinverbindungen macht leider ihr genaueres Studium von vornherein unmöglich.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Wie zu erwarten war, werden auch hier die Platosumverbindungen sehr leicht in Platinicumverbindungen übergeführt. Doch lassen sich in dieser Weise nur die reinen Haloidverbindungen erhalten, indem die Sauerstoffsalze zuerst unter Zersetzung die Säure gegen Haloid austauchen. Isomere Formen anzunehmen, giebt es hier zunächst keinen hinreichenden Grund. Allem Anscheine nach ist der Bau symmetrisch. Am besten lässt man das Haloid auf die Chloroformlösung einwirken. Schwerer löslich als die entsprechenden Platoverbindungen.

Chlorochlorid. Platinäthylsulfinchlorid:

$$Cl_2Pt\begin{matrix}^{IV}SAe_2 . Cl \\ SAe_2 . Cl\end{matrix}$$

Hochgelbe kleine Tafeln und Prismen. Triklin. Schmelzpunkt 175° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,72 %	37,75 %
S_2	12,38 „	12,33 „

Bromobromid. Platinäthylsulfinbromid

$$Br_2 . Pt(SAe_2Br)_2 .$$

Rothe prismatische Krystalle. Monoklin. Prismawinkel 88° 30'. Weibull.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,06 %	27,45 %
S_2	9,21 „	9,15 „

Bromochlorid: $Br_2Pt(SAe_2.Cl)_2$.

Aus dem Chloride mit Brom. Gelbrothe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,18 %	32,28 %.
S_2	10,56 „	10,29 „

Jodid: $J_2Pt(SAe_2.J)_2$.

Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in hübschen, dichroïtischen Prismen, in durchfallendem Lichte dunkelroth, in reflectirtem schwarzblau. Schmelzp. 104°. Prismawinkel 90° (nach späterer Bestimmung von Rudelius).

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,09 %	22,38 %.

II. Platinverbindungen des Methylsulfids;

von Claes Enebuske.

Wenn in gewöhnlicher Weise eine Lösung von Platochlorkalium mit 2 Mol. Methylsulfid ($S(CH_3)_2 = SMe_2$) geschüttelt wird, so bildet sich ein lichtrother, körniger, auch in Chloroform ganz unlöslicher Körper. Nach einigen Tagen, schneller beim Erwärmen auf etwa 50° wird er gelb und flockig und lässt sich nach dem Trocknen in Chloroform lösen. Die Lösung giebt theils citrongelbe, durchsichtige, monokline, theils in geringerer Menge schwefelgelbe, undurchsichtige, quadratische Krystalle. Geschieht die Einwirkung des Methylsulfides bei erhöhter Temperatur (50°—60°), so bildet sich dieser gelbe Körper sogleich. Sämmtliche drei Körper enthalten auf 1 Mol. $PtCl_2$ 2 Mol. SMe_2. Es wären also drei Isomere von der allgemeinen Formel $PtCl_2 + 2SMe_2$ anzunehmen. Das rothe, unlösliche ist augenscheinlich ganz abweichender Art, während die gelben, löslichen den beiden Aethylverbindungen entsprechen dürften. Welches von beiden als Sulfinchlorid oder als Semidisulfinchlorid aufgefasst werden muss, ist hier, weil sie gleichzeitig entstehen, noch schwieriger, als bei den Aethylverbindungen, zu entscheiden. Wir bleiben deshalb, mit dem Verf. zwei

Chloride annehmend, nur um so eher bei der blossen Bezeichnung α- und β-Chlorid stehen.

α-Chlorid: $Pt(SMe_2)_2Cl_2$.

Scheidet sich aus Chloroform in citrongelben, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen ab. Schmilzt bei 159°. Die Schmelze giebt beim Lösen in Chloroform beide Chloride.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	50,00 %	50,01	50,00 %
S_2	16,41 „	16,17	15,89 „
Cl_2	18,20 „	17,27	—

β-Chlorid: $Pt(SMe_2)_2Cl_2(+ CHCl_3)$.

Aus Chloroformlösung in lichtgelben, quadratischen Tafeln, die unter Verlust von 1 Mol. Krystallchloroform bald matt werden. Schmelzp. 159°. Die Schmelze giebt auch hier beide Chloride.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	50,00 %	49,69 %
S_2	16,41 „	16,53 „
Cl_2	18,20 „	18,53 „ .

Bei der Aehnlichkeit des Schmelzpunktes liegt die Vermuthung nahe, dass die anfängliche Gegenwart des Chloroforms die Selbständigkeit dieses Chlorides zweifelhaft machen kann, und dass es sich vielleicht nicht um das leichte Uebergehen der einen isomeren Form in die andere, sondern einfach darum handelt, dass je nach der Temperatur in grösserer oder geringerer Menge chloroformfreie Krystalle neben den chloroformhaltigen sich abscheiden. Nach Weibull „scheint es, als ob dieses Chlorid nur aus sehr kalter Chloroformlösung rein zu erhalten ist und in anderen Lösungen sich leicht in α-Chlorid umwandelt". Vielleicht wäre auch hier das wahre β-Chlorid aus der Wasserlösung des Disulfinchlorides zu erhalten, wenn auch allerdings angegeben wird, dass die dabei entstehenden grünlichgelben Krystalle beim Lösen in Chloroform ein Gemenge der oben erwähnten Chloride liefern.

Das rothe amorphe Chlorid.

Dieser eigenthümliche Körper, welcher unter gewöhnlichen Umständen immer zunächst entsteht, zeichnet sich nicht nur durch seine gänzliche Unlöslichkeit, sondern auch durch die Beständigkeit gegen chemische Agentien, z. B. Silbersalz und Methylsulfid, aus. Der Uebergang zum gelben Chloride ist schon früher erwähnt worden. Die sich aus der Darstellung ergebende Formel wird auch durch die Analysen bestätigt.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	50,00 %	50,00	49,94	50,10 %
S_2	16,41 „	16,06	—	—
Cl_2	18,20 „	—	—	18,72 „.

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Körpers lässt sich nichts bestimmtes aussagen. Nach dem Beispiele des grünen Salzes von Magnus, welches zum Vergleich am nächsten liegt, wäre die Formel: $Pt\begin{matrix}SMe_2.SMe_2.Cl.Cl\\SMe_2.SMe_2.Cl.Cl\end{matrix}Pt.$ Es sollte sich, so wurde nun gefolgert, aus einem Gemische von $Pt(SMe_2)Cl_2$ und $2SMe_2$ mit 1 Mol. K_2PtCl_4 ausschliesslich rothes Salz bilden. Der Versuch zeigte aber, dass nur etwa die halbe Menge desselben entstand. Verfasser bleibt zuletzt bei der Annahme eines Doppelsalzes stehen, in welchem die beiden einfachen Chloride als Componenten enthalten sind, nach der Formel: $Pt\begin{matrix}SMe_2.Cl.Cl.Pt.SMe_2.SMe_2.Cl\\SMe_2.Cl.Cl.Pt.SMe_2.SMe_2.Cl'\end{matrix}$ also 2 Mol. Semidisulfinchlorid auf 1 Mol. Sulfinchlorid, was auch dem beobachteten gewöhnlichen Mischungsverhältnisse gut entspricht; eine Annahme, die jedoch unsicher erscheinen muss, wenn man erwägt, dass schon in Betreff der gleichzeitigen Bildung zweier Chloride und ihrer rationellen Constitution Zweifel vorliegen.

Bromid: $Pt(SMe_2)_2Br_2$.

Aus der Lösung des Sulfats oder Nitrats mit Bromkalium. Farbe hochgelb. Krystalle monoklin.

	Gefunden:	Berechnet:	
Pt	40,71 %	40,88	40,79 %
S_2	13,36 „	13,13	—
Br_2	33,40 „	—	33,33 „

Jodid: $Pt(SMe_2)_2J_2$.

Wie das Bromid dargestellt und damit isomorphe rubinrothe Krystalle. Beginnt bei 172° sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	34,03 %	34,13	34,39 %
S_2	11,17 „	11,00	—
J_2	44,33 „	—	43,21 „

Sulfat: $Pt(SMe_2)_2O_2SO_2 + 2H_2O$.

Aus den Haloidsalzen mit Silbersulfat. Leicht löslich in Wasser, bei freiwilligem Verdampfen gelbliche Krystallkrusten. Schmelzp. 91°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	43,24 %	43,23	43,26 %
S_2	21,28 „	20,06	—
$2H_2O$	7,98 „	7,30	—

Nitrat: $Pt(SMe_2)_2(ONO_2)_2$.

Aus dem Chloride wie das vorige Salz. Bei freiwilligem Verdampfen bräunliche Krusten von kleinen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°. Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	44,02 %	44,45	45,21	45,77 %
S_2	14,45 „	—	—	13,33 „

Nitrit: $Pt(SMe_2)_2(ONO)_2$.

Aus der Lösung des Sulfats mit Kaliumnitrit in geringer Menge. Ueberschuss von Nitrit wirkt völlig zersetzend. Rein weiss. Wie die Haloidverbindungen in Chloroform löslich. Kleine Tafeln.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	47,44 %	47,42 %

Chromat: $Pt(SMe_2)_2O_2CrO_2$.

Aus dem Sulfate mit Kaliumchromat rothbraune Fällung. In Wasser schwer, in Alkohol und Chloroform nicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	44,83 %	42,78 %
CrO_3	22,99 „	23,76 „.

Natriumphosphat und -biborat geben in concentrirter Lösung mit dem Sulfate Fällungen. Bei Zusatz von mehr Wasser wird das Gefällte leicht gelöst.

Hydrat: $Pt(SMe_2)_2(OH)_2$.

Sulfatlösung, durch Barytwasser von Schwefelsäure befreit, giebt eine gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, und bei freiwilligem Verdampfen einen bräunlichen, halbfesten Rückstand. Ist ebenso wenig wie das Carbonat, welches daraus bei Aufnahme von Kohlensäure entsteht, zur Analyse geeignet erhalten worden.

Radikal $Pt(SMe_2)_4$ Platomethyldisulfin.

Dieses, dem gesättigten Platodiammin $Pt(NH_3)_4$ entsprechende Radikal scheint etwas grössere Beständigkeit zu zeigen als die übrigen Alkyldisulfine.

7,8 Grm. $Pt(SMe_2)_2Cl_2$, mit 40 Ccm. Wasser und 2 Mol. Me_2S geschüttelt, bildet zuerst eine wachsähnliche Masse und schliesslich eine schwach gelbliche Lösung. Die farblose Lösung des entsprechenden Sulfats (durch Zersetzung mit Silbersulfat erhalten) gab mit Chlorkalium keine Fällung, mit Bromkalium nach kurzer Zeit, aber erst nach einigen Tagen vollständig, mit Jodkalium sogleich Fällungen des Bromides, resp. Jodides von $Pt(SMe_2)_2$. Das in Wasser leicht lösliche Chlorid des Tetrasulfins ist also relativ beständig. Auch beim Erhitzen der Sulfatlösung auf 80° giebt Chlorkalium keine Fällung, aber sogleich nach längerem Erhitzen nahe zum Kochen, wobei also die 2 Me_2S völlig abgeschieden werden. Bei freiwilligem Verdampfen der Chloridlösung an offener Luft scheidet sich allmählich das Chlorid mit 2 Me_2S ab. Die aus Lösungen des Sulfats und Nitrats sich zuletzt absetzenden Krystalle bestehen wenigstens zum Theil aus unzersetztem Salz mit 4 Me_2S. Dass dem so ist, wurde durch die Analyse eines bei 15° getrockneten Nitrates bestätigt.

Es wurden nämlich erhalten: 36,72 % Pt und 19,11 % S, während nach der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 . SMe_2 . O . NO_2\\SMe_2 . SMe_2 . O . NO_2\end{matrix}$ 34,39 % Pt und 22,57 % S, dagegen nach der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 , O . NO_2\\SMe_2 . O . NO_2\end{matrix}$ 44,02 % Pt und 14,45 % S gefordert werden. Nach Liegen während 24 Stunden, auf Filtrirpapier ausgebreitet, gab eine neue Probe 37,54 % Pt, eine andere, nach Trocknen bei 40° während 12 Stunden, 39,59 % Pt.

Erst nach längerer Zeit war das Salz vollständig geruchlos, also vollständig der zwei zugefügten Me_2S beraubt. Es dürfte sich also die Berechtigung meiner Annahme vollkommen bewähren, dass die Alkylsulfide auch darin dem Ammoniak ähneln, dass sie neben den, um so zu sagen, zweigliedrigen Verbindungen des Platosums (mit 2 R_2S) auch viergliedrige (Disulfine mit 4 R_2S) geben, wenn sie auch bei weitem nicht die Beständigkeit der entsprechenden Diammine (mit 4 NH_3) besitzen.

Radikal $PtMe_2S$, Platosemimethylsulfin (?).

Bei Versuchen, das Doppelsalz des gewöhnlichen Chlorids mit Platinchlorür darzustellen, wurde immer ein Salz erhalten mit 3 Me_2S auf 2 Pt. Zu seiner Darstellung wurden also am besten 3 Mol. $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ mit einer Lösung von 1 Mol. K_2PtCl_4 bei Kochhitze behandelt. Gelbes, in Wasser und Chloroform unlösliches Pulver. Formel nach der allerdings unsichern Annahme des Verfassers:

$$Pt\begin{matrix}SMe_2 . Cl . Cl\\SMe_2 . Cl . Cl . Me_2S\end{matrix}Pt.$$

Mit dem darnach Berechneten verglichen, wurde bei der Analyse erhalten:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt_2	54,32 %	54,19	54,29	53,50 %
S_3	13,37 „	13,07	—	12,97 „
Cl_4	19,78 „	18,95	19,45	—

Dass die Zusammensetzung wirklich obiger Formel und nicht z. B. der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 . SMe_2 . Cl . Cl\\SMe_2 \text{———} Cl . Cl\end{matrix}Pt$ entspricht, findet der Verf. besonders dadurch bewiesen, dass bei Zersetzung mit Silbersalz nicht Platochlorsilber sondern Chlor-

silber entsteht, und dass die dabei erhaltene Lösung mit Chlorkalium eben diejenige Menge von $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ giebt, welche nach der angenommenen Formel entstehen sollte, während, wie er annimmt, der gleichzeitig entstandene Theil $Pt\overset{Me_2S.Cl}{\underset{Cl}{\text{———}}}$, als für sich nicht existenzfähig, wahrscheinlich nach den Formeln:

$$2Pt\overset{SMe_2Cl}{\underset{Cl}{\text{———}}} + 2KCl = Pt\overset{SMe_2Cl}{\underset{SMe_2Cl}{\text{———}}} + K_2Cl_4Pt \text{ und}$$

$$K_2Cl_4Pt + 3Pt\overset{SMe_2 . Cl}{\underset{SMe_2 . Cl}{\text{———}}} = 2Pt\overset{SMe_2 . Cl . Cl}{\underset{SMe_2 . Cl . Cl . SMe_2}{\text{———}}}Pt + 2KCl$$

wiederum das ursprüngliche Doppelsalz und Platochlorkalium, wie auch der Versuch zeigt, liefert.

Es liegt augenscheinlich hier, wie bei dem rothen Chloride, ein Fall vor, wobei man noch nicht aus dem Bereich der blossen Vermuthungen gelangen kann. Gegen die Annahme des Verbindungsgliedes $PtSMe_2$ spricht allerdings die ganz isolirte Stellung desselben bei den Sulfinbasen und das völlige Fehlen des entsprechenden Semiammins $PtNH_3$ unter den Ammoniakbasen, während doch allenfalls bei CO und PCl_2 Combinationen ähnlichen Baues $Pt\overset{CO . Cl}{\underset{Cl}{\text{———}}}$ und $Pt\overset{PCl_3 . Cl}{\underset{Cl}{\text{———}}}$ bekannt sind. Dass man es in beiden Fällen mit unlöslichen und amorphen Körpern zu thun hat, macht natürlich die Unsicherheit nur noch grösser.

Platinicum-Verbindungen.

Radikal $\overset{IV}{Pt}(SMe_2)_2$ Platinmethylsulfin.

Als in Chloroform schwer löslich, scheiden sich die Haloidverbindungen sogleich aus, wenn die Chloroformlösung des Platosalzes mit dem betreffenden Halogen behandelt wird.

Chlorid: $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} Pt \begin{matrix} SMe_2 . Cl \\ SMe_2 . Cl \end{matrix}$.

Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 218° ohne zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	42,30 %	42,39 %.

Bromochlorid: $Br_2Pt(SMe_2Cl)_2$.

Orangegelb.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	35,45 %	34,75 %.

Bromid: $Br_2Pt \begin{matrix} SMe_2 . Br \\ SMe_2 . Br \end{matrix}$.

Rothbraune, monokline Krystalle. Von Weibull aus Chloroform in messbaren Krystallen erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,52 %	30,52 %
Me_4	9,39 „	—
S_2	10,02 „	9,72 „
Br_4	50,08 „	49,36 „
	100,00 %	

Jodochlorid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2Cl \\ SMe_2Cl \end{matrix}$.

Grünlich schwarzes, glänzendes Krystallpulver.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,27 %	30,01 %.

Jodobromid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2Br \\ SMe_2Br \end{matrix}$

Wie das vorige.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,60 %	26,57 %.

Jodid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2J \\ SMe_2J \end{matrix}$.

Glänzendes, fast schwarzes Krystallpulver.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,58 %	23,58 %
S_2	7,74 „	7,58 „

Ueber Persulfocyansäure und Di-Thiocyansäuren;

von

Peter Klason.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, dass der Einfluss, welchen Mineralsäuren auf die Zersetzung des Rhodanwasserstoffs ausüben, verschieden ist und abhängt von dem Gewichtsverhältniss zwischen Rhodanwasserstoff, Säure und Wasser. Die Reaction kann dabei verschiedene Richtungen einschlagen.

1. Bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser addiren sich die Säure (Salzsäure) und der Rhodanwasserstoff zu einander. Das Chlorid der Thiocarbaminsäure oder Thioharnstoffchlorid, NH_2CSCl, wird gebildet.

2. Ist die Menge der anwesenden Mineralsäure sehr gross gegenüber der des Rhodanwasserstoffs, die Wassermenge aber gering, so tritt primär eine Hydration des Rhodanwasserstoffs nach der Formel $CSNH + H_2O = CONH + H_2S$ ein. Die gebildete Cyansäure zerfällt secundär nach bekannter Art in Kohlensäure und Ammoniak. Der Schwefelwasserstoff wird aber nicht frei, sondern vereinigt sich mit dem Rhodanwasserstoff zu Dithiocarbaminsulfid oder, was vielleicht noch wahrscheinlicher ist, setzt sich mit in der Lösung vorhandenem Thioharnstoffchlorid um in Chlorwasserstoff und Dithiocarbaminsulfid. Folgende Formeln versinnlichen diese Vorgänge:

I. $$CSNH + H_2O = CONH + H_2S,$$

II. $$2\,CSNH + H_2S = (NH_2CS)_2S,$$

III. $$2\,NH_2CSCl + H_2S = (NH_2CS)_2S + 2\,HCl.$$

3. Ist die anwesende Menge der Mineralsäure gross gegen die des Rhodanwasserstoffs und die Wassermenge auch nicht gering, so tritt primär eine Hydration des Rhodan-

[1]) Ueber die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff, dies. Journ. [2] **36**, 57.

wasserstoffs ein nach der Formel: $HSCN + H_2O = HSCONH_2 = COS + NH_3$. Die für diese Reaction geeigneten Molekülzahlen sind: 1 Mol. NH_4SCN + 12 Mol. H_2SO_4 + 53 Mol. H_2O.[1])

Daraus wurde geschlossen, dass Rhodanwasserstoff unter gewissen Umständen die typische Formel der Senföle CSNH besitze, unter anderen Bedingungen wieder ein wahres Sulfhydrat CNSH sei. Diese zwei „desmotropen" Zustände treten namentlich sehr deutlich hervor in der verschiedenen Art, in welcher Wasser auf die Säure einwirkt. Bei Anwesenheit von wenig Wasser wird Cyansäure und Schwefelwasserstoff, von mehr Wasser aber Monothiocarbaminsäure, resp. Kohlenoxysulfid gebildet. Ich zog daraus den Schluss, dass in wasserfreiem Zustande und zum Theil bei Gegenwart von nur wenig Wasser der Rhodanwasserstoff ein wahres Senföl, CSNH, ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber von selbst in Cyansulfhydrat CNSH übergeht. Die Formel CSNH repräsentirt somit die an und für sich stabile Form des Rhodanwasserstoffes.

Zu demselben Resultate, wiewohl auf anderem Wege, kam ich bezüglich der Constitution der Cyansäure.[2]) Die stabile Form, Cyansäure in wasserfreiem Zustande, ist durch die Formel CONH repräsentirt, durch Zusatz von Wasser geht dieser Körper aber von selbst in CNOH über.

In dieser Abhandlung werde ich meine Untersuchungen über den bekannten Uebergang von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure besprechen.

In dem schon zu Anfang citirten Aufsatze habe ich die günstigsten Bedingungen für den Uebergang des Rhodanwasserstoffes in Persulfocyansäure erwähnt. „Die eigentliche typische Bildung von Persulfocyansäure erfolgt in einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoff, welche frei von anderen Säuren ist. Anstatt die Bildung von Persulfocyansäure zu befördern, üben sogar andere

[1]) Vergl. Klason: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfids, dies. Journ. [2] **36**, 68.

[2]) Vergl. Ueber Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure, dies. Journ. [2] **33**, 128.

Säuren eine hemmende Wirkung auf den Uebergang von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure aus."

Die vortheilhafteste Bildung der Persulfocyansäure geschieht daher, wenn man in gesättigter Lösung von Rhodanammonium durch eine berechnete Menge concentrirter Salzsäure Rhodanwasserstoff entbindet.

Darstellung: 1 Kg. Rhodanammonium wird in 650 Ccm. Wasser gelöst. Hierzu wird 1 Lit. 35—40 procentige reine Salzsäure zugesetzt, wonach das Gemisch ein bis zwei Tage sich selbst überlassen wird. Die gebildete Persulfocyansäure wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhält etwa 300 Grm. Da mit fortschreitender Bildung von Persulfocyansäure die Verdünnung des rückständigen Rhodanwasserstoffes grösser wird, so ist leicht einzusehen, dass die Reaction allmählich aufhören wird, noch lange bevor aller Rhodanwasserstoff zersetzt ist. Man kann zwar aus der Mutterlauge noch mehr Persulfocyansäure erhalten; sie wird aber zweckmässiger durch Neutralisation mit Ammoniak, Verdampfen bis zur Trockene und Erhitzen in Melamverbindungen übergeführt.

Wird die so erhaltene Persulfocyansäure bei 110° getrocknet — eine Temperatur, welche die Säure ohne jede Zersetzung verträgt — und analysirt, so erhält man nicht exact die für diese Verbindung berechneten Zahlen. Zudem ist die procentische Zusammensetzung verschiedener Proben etwas veränderlich. Immer aber beträgt der Gehalt an Schwefel 1—4 % weniger als der für Persulfocyansäure berechnete.

Dieses Verhalten kann davon herrühren, dass die analysirten Substanzen Gemische von zwei oder mehreren Körpern sind. Es war auch die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass Persulfocyansäure eine complicirtere Zusammensetzung, als die bisher angenommene, hätte.

Um diese Fragen endgültig zu beantworten war es nöthig, ein für die Säure geeignetes Lösungsmittel aufzusuchen; denn Wasser, Alkohol und Aether lösen davon viel zu wenig (etwa 2,5 Thle. in 1000 Thln. Lösungsmittel), um durch Umkrystallisiren die Säure zu reinigen, resp. in ihre verschiedenen Componenten trennen zu können.

Ein geeignetes Lösungsmittel habe ich in etwa 60 procentiger Essigsäure gefunden. Persulfocyansäure ist zwar darin auch schwer löslich, aber immer viel reichlicher als in den oben genannten Lösungsmitteln. Dazu kommt noch, dass sie beim Erkalten nahezu vollständig wieder auskrystallisirt.

Bei wiederholten fractionirten Krystallisationen von Persulfocyansäure verschiedener Darstellung hat es sich dabei gezeigt, dass sie sich in zwei Substanzen theilen lässt, eine schwer lösliche aber besser krystallisirende Substanz, welche die für Persulfocyansäure aufgestellte Formel $C_2H_2N_2S_3$ besitzt und eine leichter lösliche aber viel schlechter krystallisirende, welche weniger Schwefel enthält. Dieser Theil hat annähernd die Eigenschaften der Dithiocyansäure von Fleischer.[1]) Ich bin zwar lange nicht zu einem Körper mit so niedrigem Schwefelgehalt wie der für diese Säure berechnete (54,23%) ist, gelangt, konnte aber Fractionen mit bedeutend niedrigerem Schwefelgehalt als der der ursprünglichen Substanz erhalten. So konnte z. B. eine Säure mit 61,2% Schwefelgehalt nach mehrfach wiederholtem Fractioniren aus Essigsäure in mehrere Theile getheilt werden, von welchen der leichter lösliche 58,21% gab, der am schwersten lösliche wieder 63,58% S. Wie später auseinander gesetzt werden soll, enthält die rohe Persulfocyansäure in der That durchschnittlich etwa 10% — 15% Di-thiocyansäure. Ich habe niemals direct eine Säure erhalten, welche gänzlich von Dithiocyansäure frei war, aber ich habe beobachtet, dass, je concentrirter die Rhodanwasserstoffsäure beim Uebergang in Persulfocyansäure ist, diese desto weniger Dithiocyansäure enthält, und umgekehrt. Mit der allmählich fortschreitenden Bildung von Persulfocyansäure aus Rhodanwasserstoffsäure nimmt der Schwefelgehalt ein wenig ab, resp. der Gehalt am Cithiocyansäure zu.

In ganz reinem Zustande wird die Persulfocyansäure am besten aus ihrem reinen Baryumsalz (s. unten) dargestellt. Man mischt zu diesem Zweck warme Lösungen von per-

[1]) Ann. Chem. 179, 204.

sulfocyansaurem Baryum und Salzsäure mit einander, wäscht die dabei ausgeschiedene Säure mit kaltem Wasser und krystallisirt sie nöthigenfalls aus 60procent. Essigsäure um. Das Verfahren von Glutz[1]), nach welchem man die rohe Persulfocyansäure in conc. Ammoniak löst und sie wieder durch eine Säure ausfällt, kann nach dem Gesagten nicht ganz zum Ziele führen. Man erhält ein Gemisch von persulfocyansaurem und dithiocyansaurem Ammoniak, aus welchem Salzsäure die beiden Säuren wieder ausfällt. Zwar sind die dithiocyansauren Salze in der Wärme viel weniger beständig als die persulfocyansauren. Man sollte daher glauben, dass durch Erwärmen von einem Salzgemisch dieser beiden Säuren die dithiocyansauren Salze in Rhodansalze übergeführt werden könnten, während die persulfocyansauren Salze sich intact verhielten. Indessen entgeht immer bei Anwesenheit von persulfocyansauren Salzen ein Theil der dithiocyansauren Salze dieser Zersetzung. Die Beständigkeit der dithiocyansauren Salze wird durch Anwesenheit von persulfocyansauren erhöht, sobald diese letzteren sehr überwiegen.

Die aus reinem persulfocyansaurem Baryum erhaltene Säure, welche aus Essigsäure umkrystallisirt war, gab bei der Analyse folgende Zahlen.

In Procenten nach der Formel: $C_2H_2N_2S_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	16,00	16,05 %
H	1,34	1,48 „
N_2	18,66	18,42 „
S_3	64,00	64,11 „

Die rohe Persulfocyansäure, aus wässriger Lösung ausgeschieden, enthält, wie schon gesagt, ca. 10% Dithiocyansäure. Destillirt man eine Aetherlösung von Rhodanwasserstoff, so geht auch diese grösstentheils in Persulfocyansäure über, welche in der Retorte zurückbleibt, wie ich schon früher erwähnt habe.[2]) Die so erhaltene Säure ist aber viel

[1]) Ann. Chem. **154**, 40.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **35**, 408.

reicher an Dithiocyansäure und verhält sich daher in vielen Beziehungen anders, als die reine Persulfocyansäure. Sie löst sich z. B. reichlicher in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, ohne jedoch beim Erkalten wieder auszukrystallisiren, wie es die reine Persulfocyansäure thut. Mehrere Analysen zeigten auch erhebliche Differenzen von der Zusammensetzung der Persulfocyansäure. Ich glaubte daher eine Zeit lang hier eine selbständige Verbindung zu haben; da es mir aber später gelang, die Persulfocyansäure leicht und nahezu quantitativ in die noch zu erwähnende wohlcharakterisirte Persulfocyanglykolsäure überführen zu können, so wurde mir das wahre Verhältniss dann erst klar. Die Dithiocyansäure kann nämlich nicht in eine ähnliche Verbindung übergeführt werden.

Wie ich früher gezeigt habe, kann man Rhodanwasserstoff in Gasform wie in flüssiger Form als die Muttersubstanz der Senföle annehmen, während, mit Wasser, Alkoholen und Aether gemengt, sie als Thiocyansäure aufzufassen ist. Der Uebergang des Wasserstoffsenföles, wie man die Verbindung CSNH nennen könnte, in Thiocyansäure ist eben durch Wasser, Alkohol oder Aether bedingt, welche mit Rhodanwasserstoff Verbindungen eingehen, wie ich in dem eben citirten Aufsatz experimentell festgestellt habe. Wie Untersuchungen der neuesten Zeit lehren, steht diese Erscheinung nicht vereinzelt da. Namentlich haben Hantzsch und Herrmann[1]) kürzlich bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureesters solche Uebergänge sehr schön gezeigt. Der Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther z. B., welcher an sich farblos ist, geht beim Schmelzen in gefärbten Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther über. In Benzol und Chloroform gelöst, ist die Verbindung gefärbt, in Alkohol dagegen farblos in Folge der Bildung eines Alkoholates. Die beiden Formen des Rhodanwasserstoffs sind aber farblos und die Uebergänge daher nicht so leicht zu verfolgen.

Die Persulfocyansäure ist nun auch in eminentem Grade ein tautomerer Körper, wie ich schon vor längerer Zeit kurz

[1]) Ber. 21, 1757.

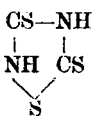
erwähnt habe[1]) und hier tritt die Aehnlichkeit mit den Derivaten von Succinylobernsteinsäureäther insofern mehr hervor, als die eine Form gelb gefärbt, die andere dagegen farblos ist.

Isopersulfocyansäure oder Xanthanwasserstoff.

Da die normale Persulfocyansäure äusserst leicht in eine isomere Verbindung übergeht, so ist die gewöhnliche Persulfocyansäure die Isosäure. Da sie von der normalen Säure sehr abweichende Eigenschaften hat, so ist es vielleicht zweckmässig, den synonymen Namen „Xanthanwasserstoff" allein für die Isosäure beizubehalten.

In ganz reiner Form ist die Säure in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, etwas leichter, wie ich früher erwähnt habe, in 60 procent. Essigsäure. Aus den Lösungen krystallisirt sie in hübschen, gelben, dichroitischen Prismen. Je mehr sie mit Dithiocyansäure verunreinigt ist, desto weniger gut krystallisirt sie.

Schon Glutz[2]) hat die Constitutionsformel:



für diese Verbindung aufgestellt, und sie damit begründet, dass die Säure mit nascentem Wasserstoff in saurer Lösung in Thiocarbamid und Schwefelkohlenstoff übergeht. Durch Behandeln mit Anilin erhielt er Phenyldithiobiuret. Bei der letzteren Reaction erhält man aber sehr viel Rhodanwasserstoffanilin, wie meine Versuche ergeben haben. Es ist dies auch dadurch erklärlich, dass die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht, in welcher Xanthanwasserstoff leicht in normale Persulfocyansäure übergeht. Xanthanwasserstoff wird nicht von Jod oxydirt. Mit Ammoniak entsteht kein Dithiobiuret, sondern Ammoniak wirkt wie die anderen Alkalien.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 128.

[2]) Ann. Chem. **154**, 50.

Normale Persulfocyansäure.

Schon der Entdecker des Xanthanwasserstoffs, Wöhler, hat beobachtet, dass durch die Einwirkung von Alkalien Schwefel abgeschieden wird. Voelckel[1]) stellte ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand an. Er findet, dass dabei etwa 5 % Schwefel abgeschieden werden, und glaubt daher, dass bei Behandlung von Xanthanwasserstoff mit Alkalien eine neue Säure gebildet wird, deren Gehalt an Schwefel zwischen denen von Xanthanwasserstoff und Rhodanwasserstoff liegt. Nach späteren Untersuchungen von Fleischer[2]) ist dies nicht der Fall, sondern Xanthanwasserstoff zerfällt vollständig nach der Formel: $C_2H_2N_2S_3 = C_2H_2N_2S_2 + S$, er wird in Schwefel und Dithiocyansäure zersetzt. Der richtige Sachverhalt ist jedoch sowohl Voelckel wie Fleischer entgangen. Durch Alkalien wird allerdings Xanthanwasserstoff zum Theil in Dithiocyansäure und Schwefel zersetzt, aber die Dithiocyansäure, welche durch die Alkalien in die „normale" Form übergegangen ist, löst wieder allmählich den ausgeschiedenen Schwefel und geht damit in ein Salz der „normalen" Persulfocyansäure über. Bei dieser Operation erhält man daher ein Gemisch von persulfocyansauren und dithiocyansauren Salzen, in welchen abwechselnd die eine oder die andere Säure überwiegen kann, und zwar bewirken grössere Concentrationen der Lösungen und längere Zeit, bevor der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt wird, Erhöhung des Gehaltes an Persulfocyansäure, während das Umgekehrte das Vorherrschen der Dithiocyansäure begünstigt. Mehrere Versuche haben gelehrt, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthanwasserstoff niemals eine Lösung erhalten werden kann, welche nur die eine Säure enthält. Dass Fleischer durch Einwirkung von conc. Kalilauge auf Xanthanwasserstoff und darauf folgendes Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Schwefel Krystalle von reinem dithiocyansauren Kali erhalten konnte, ist nur dadurch erklärlich,

[1]) Ann. Chem. 43, 74.
[2]) Das. 179, 204.

dass das in seiner Lösung anwesende persulfocyansaure Kali (15%—20% von dem dithiocyansauren Salz) als leichter löslich und schwieriger krystallisirbar in der Mutterlauge blieb.

Bei Darstellung von Persulfocyansäure, wie von Verbindungen derselben, geht man am besten von dem Baryumsalz aus. Dieses wird in folgender Weise erhalten.

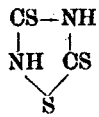
100 Grm. krystallisirtes Barythydrat, 50 Grm. roher Xanthanwasserstoff und 300 Grm. Wasser werden gemischt. Es tritt bald unter ziemlich starker Wärmeabsorption Lösung ein. Das Ganze wird längere Zeit bei gelinder Wärme digerirt, bis der im Anfange ausgeschiedene Schwefel zum grössten Theil wieder gelöst ist. Die Lösung ist gelbbraun und enthält ein Gemisch von persulfocyansaurem und dithiocyansaurem Baryum. Sie wird im Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten gesteht das Ganze allmählich zu einer Krystallmasse von persulfocyansaurem Baryum. Dieses wird stark ausgepresst, in warmem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt, bis die Lösung farblos wird. Bei Concentration, am besten im Vacuum, scheidet sich das persulfocyansaure Baryum als weisses Krystallmehl von mikroskopischen Nadeln aus.

Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von diesem Salz mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so krystallisirt sogleich Xanthanwasserstoff aus. Versetzt man aber eine verdünnte und auf 0° abgekühlte Lösung mit ebenfalls auf 0° abgekühlter verdünnter Salzsäure, so krystallisirt in der ersten Zeit nichts heraus. Wird diese Lösung nun mit auf 0° abgekühltem Aether geschüttelt, so geht die freigemachte Persulfocyansäure beinahe vollständig in die Aetherlösung über. Wird diese Lösung bei niedriger Temperatur abgedampft, so krystallisirt bei einer gewissen Concentration mit einem Mal Xanthanwasserstoff aus. Der Xanthanwasserstoff ist dagegen in Wasser sehr schwer löslich und wird nur spurenweise von Aether daraus extrahirt.

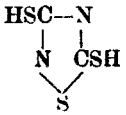
Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass Persulfocyansäure eine farblose, in Wasser und Aether leicht lösliche Säure ist, welche in freiem Zustande äusserst leicht in die isomere Verbindung, Xanthanwasserstoff, übergeht,

welche ihrerseits gelb und in Wasser und Aether sehr schwer löslich ist.

Lassen wir die Formel von Glutz



als wahrscheinlicher Ausdruck für die Constitution des Xanthanwasserstoffes gelten, so repräsentirt die Formel



die normale Persulfocyansäure.

Der Versuch lehrt, dass der Uebergang von Xanthanwasserstoff in Persulfocyansäure wenigstens zum grossen Theil nicht direct vor sich geht, sondern dass intermediär Dithiocyansäure gebildet wird. Wenn wir der Isodithiocyansäure die Formel



beilegen, so ist die Formel der normalen Dithiocyansäure:



Es kann als gewiss angenommen werden, dass durch die Einwirkung von Alkali auf die 5-gliedrige Kette des Xanthanwasserstoffs diese gesprengt wird, um sich wieder zu der 4-gliedrigen Kette der normalen Dithiocyansäure zu schliessen, welche sodann direct Schwefel aufnimmt und in die 5-gliedrige Kette der normalen Persulfocyansäure übergeht.

Das am meisten Befremdende bei diesen Reactionen ist, dass die normale Dithiocyansäure direct Schwefel aufnimmt und in die 5-gliedrige Persulfocyansäure übergeht. Dieses ann wohl erklärt werden durch die grosse Spannung, welche

nach mehreren Forschern[1]) in 4- und 3-gliedrigen Verbindungen sich vorfindet. Diese Spannung zeigt sich auch in dem überaus leichten Uebergang der Dithiocyansäure in Thiocyansäure. Es wäre ja nicht unmöglich, dass nicht nur Schwefel, sondern auch gewisse andere Elemente, z. B. Sauerstoff aufgenommen werden können. Ob dies der Fall ist, darüber mögen künftige Versuche entscheiden.

Dass die normale Persulfocyansäure wirklich 2(SH) enthält, lehren die Eigenschaften der Verbindung. Dass weiter die Verbindung ein Schwefelatom in derselben Weise gebunden enthält, wie Schwefel im Thiophen, lässt sich dadurch zeigen, dass nur zwei Schwefelatome in Persulfocyansäure durch übermangansaures Kali oxydirt werden. Als sicher kann festgestellt werden, dass die normale Persulfocyansäure in demselben Verhältniss zu Thiophen steht, wie Thiocyanursäure zum Benzol. Weiter kann auch als wahrscheinlich angenommen werden, dass Persulfocyansäure und Xanthanwasserstoff sich zu einander verhalten wie Benzol zum Hexamethylen. Ich glaube daher, dass die Persulfocyansäure dieselben unvollständigen centralen Bindungen besitzt, welche neulich v. Baeyer im Benzol annimmt. Durch eine solche Auffassungsweise wäre es auch erklärlich, dass das ringförmig gebundene Schwefelatom durch Oxydation nicht in einen Sulfoncomplex übergeführt wird. In Bezug auf Bindungsart steht es in der Mitte zwischen Sulfid- und Sulfinverbindungen.

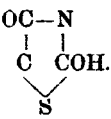
Den Eigenschaften der Persulfocyansäure wird daher am besten Rechnung getragen durch die Annahme, dass die Kohlenstoffatome darin eigentlich dreiwerthig, die Stickstoffatome zweiwerthig fungiren, und dass ihre noch ungesättigten Verbindungseinheiten, sowie die rückständigen Affinitäten des Schwefels äusseren Einflüssen unzugänglich sind.

Wird zu einem löslichen Salz der Persulfocyansäure Jodlösung zugesetzt, so verschwindet die Farbe rasch, bis auf ein Molekül Persulfocyansäure nahe zwei Atome Jod

[1]) Vergl. v. Baeyer, Ber. 18, 2277; Wunderlich, das. 19, 262 Ref.; V. Meyer u. Riecke. das. 21, 946.

verbraucht sind. Zugleich fällt allmählich ein weisser Niederschlag aus, welcher aber zu zersetzlich war, um in eine für die Analyse geeignete Form übergeführt werden zu können. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die genannte Verbindung das Bisulfid der Persulfocyansäure.

Behandelt man eine Lösung von einem persulfocyansauren Salz mit Kaliumpermanganat, so verschwindet die Farbe des letzteren rasch, bis auf ein Molekül Persulfocyansäure 8 At. Sauerstoff verbraucht sind. Hierbei werden zwei Schwefelatome der Persulfocyansäure zu Schwefelsäure oxydirt, das dritte Schwefelatom wird aber nicht angegriffen. Es entsteht wahrscheinlich eine Säure von der Constitution:



Diese Säure ist aber leicht zersetzlich, und es ist mir nicht gelungen, sie in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen.

Die Salze der Persulfocyansäure sind im allgemeinen entweder äusserst leicht löslich und schwierig in krystallisirter Form zu erhalten oder aber unlöslich. Nur das Baryumsalz kann leicht krystallisirt erhalten werden.

In einer Lösung von persulfocyansaurem Kali verursacht Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, Blei- und Wismuthsalze geben gelbe Niederschläge, Silbernitrat fällt gelbweiss. Die Niederschläge sind im Ueberschuss von Kalisalz nicht löslich. Kadmium-, Zink-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickel- und Eisenoxydulsalze geben auch Niederschläge, welche aber im Ueberschuss von Kalisalz löslich sind. Eisenchlorid erzeugt einen schwarzen Niederschlag, welcher allmählich weiss wird.

Persulfocyansaures Baryum, $C_2N_2S_3Ba + 4H_2O$. Die Darstellung von diesem Salz ist schon erwähnt. Gewöhnlich krystallisirt es in mehligen Massen von feinen Nadeln, bisweilen aber auch in harten klingenden Krusten mit undeutlich entwickelten Krystallindividuen. Umkrystallisirt

und genügend mit Thierkohle behandelt, bekommt man es sowohl in Lösung, wie in fester Form, vollständig weiss. Eine Lösung von dem Salze wird aber allmählich von selbst wieder intensiv gelb. Das Salz ist ziemlich leicht löslich. Die Beständigkeit der Lösung ist nicht sehr gross. Bei etwa 12 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat vollständige Zersetzung ein in Rhodanbaryum und Schwefel. Trotzdem kann das Salz ohne erhebliche Zersetzung auf dem Wasserbade concentrirt werden. Die Lösung des Salzes reagirt schwach alkalisch.

Ergebniss der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	38,38	38,25 %—38,44 %
S_3	26,89	27,16 %
C_2	6,73	6,53 „
H_8	2,24	2,24 „
$4H_2O$	20,17	20,46 „

3 Mol. Wasser gehen bei 110° weg, das 4. Mol. erst gegen 150°.

Das neutrale Kaliumsalz, aus dem Baryumsalz und Kaliumcarbonat erhalten, trocknet im Vacuum zu einer compakten Masse ein, welche an der Luft bald zerfliesst.

Das saure Kaliumsalz, $KHC_2N_2S_3 + H_2O$, habe ich erhalten nach längerem Digeriren einer alkoholischen Kalilösung mit etwas überschüssigem Xanthanwasserstoff in der Kälte. Es krystallisirte in schönen, gelben Krystallen, welche nicht umkrystallisirt werden konnten.

	Berechnet:	Gefunden:
K	18,96	18,41 %
S_3	46,57	46,55 „

Das Calciumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Baryumsalz, ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich und krystallisirt erst nach Monate langem Stehen im Exsiccator. Es wurde nicht analysirt.

Das Bleisalz, aus dem Baryumsalz und Bleiacetat dargestellt, ist ein schön gelber, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	58,31	58,72 %.

Das Silbersalz, aus dem Baryumsalz und Silbernitrat dargestellt, ist ein gelbweisser Niederschlag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	59,34	59,76 %.

Diese Verbindung ist möglicherweise isomer mit dem Niederschlag, welcher erhalten wird durch Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Xanthanwasserstoff. Xanthansilber wird nämlich allmählich von selbst schwarz vom gebildeten Schwefelsilber, wie schon Voelckel[1]), sowie Hermes[2]) angeben. Silberpersulfocyanat ist dagegen sehr beständig. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage kann nur durch Einwirkung eines Alkyljodids auf die beiden Verbindungen stattfinden. In dem einen Falle darf man erwarten, dass Alkylpersulfocyanat entsteht, in dem andern aber von einem Xanthanalkyl. Die sehr geringe Löslichkeit von Xanthanwasserstoff in Wasser (etwa 2,4 Grm. im Liter) hat die Ausführung dieses Versuches bis jetzt gehindert.

Persulfocyansaures Aethyl.

Eine Lösung von 2 Mol. Kalihydrat in dem doppelten Gewicht Wasser wurde mit 1 Mol. Xanthanwasserstoff versetzt und eine Zeit lang damit bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die Lösung wurde nun mit Alkohol und 2 Mol. Jodäthyl versetzt, worauf im Wasserbade 3 Stunden lang gekocht wurde. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde durch Wasser ein dunkelroth gefärbtes Oel abgeschieden. Dieses Oel, welches viel Rhodanäthyl enthält, wurde durch wiederholte Destillationen im Vacuum und Behandlung mit Thierkohle gereinigt, wonach es als ein ziemlich stark lichtbrechendes und vollständig farbloses Oel von der Consistenz des Baumöls erhalten wird. Das reine Oel hat einen sehr schwachen, etwas süsslichen Geruch. Vol.-Gew. bei $18^0 = 1{,}2544$. Im Vacuum siedet der Ester ohne Zer-

[1]) Ann. Chem. **43**, 76.
[2]) Dies. Journ. **97**, 482.

setzung bei etwa 190°. Er geht auch mit Wasserdämpfen über, aber sehr langsam.

	Ber. für $(C_2H_5)_2C_2N_2S_3$:	Gefunden:
C	34,95	35,23 %
H	4,85	4,90 „
S	46,60	46,83 „
N	13,60	—
	100,00	

Gegen Ammoniak ist der Ester sehr beständig. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf etwa 200° erhitzt, trat keine Einwirkung ein. Es war mir daher nicht möglich, ein Amid darzustellen.

Der Ester hat schwach basische Eigenschaften, insofern er in starker Salzsäure löslich ist, bei Verdünnung aber wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure bei hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, zersetzt er sich vollständig und zwar unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylsulfhydrat und Aethylpolysulfiden. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat behandelt, liefert er unter Bildung von Aethylsulfhydrat persulfocyansaures Kalium. Es ist somit klar, dass Aethyl und Schwefel aneinander gebunden sind.

Es mag hier besonders hervorgehoben werden, dass während die Salze der Persulfocyansäure verhältnissmässig leicht gespalten werden, die Aether dieser Säure ausgezeichnet sind durch eine sehr hohe Beständigkeit. Dieselbe Festigkeit scheint überhaupt einzutreten, sobald Wasserstoff in der Persulfocyansäure durch organische Radikale ersetzt ist. Die Spaltung des löslichen persulfocyansauren Salzes scheint daher möglicherweise davon abzuhängen, dass sie in wässriger Lösung zum kleinen Theil wieder in Isopersulfocyansäure übergeht, welche leichter gespalten wird. Das Nachgelben der Lösungen scheint auch darauf hinzudeuten.

Um die Constitution der Säure weiter zu begründen, habe ich Salze der Persulfocyansäure und Monochloressigsäure gemischt und dabei eine wohl definirte Säure, die Persulfocyanglykolsäure, erhalten.

Persulfocyanglykolsäure: $C_2N_2S'(SCH_2COOH)_2$.

Diese Säure habe ich in folgender Weise dargestellt. 1 Mol. Xanthanwasserstoff wird mit einer Lösung von 2 Mol. Kalihydrat eine Zeit lang unter Umschütteln behandelt. Ohne zu filtriren, wird nun eine Lösung von 2 Mol. monochloressigsaurem Natrium zugesetzt. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter fühlbarer Wärmeentwicklung ein. Die Reaction wird auf dem Wasserbade beendet. Nach dem Versetzen mit Salzsäure krystallisirt die gebildete Persulfocyanglykolsäure beim Erkalten vollständig aus. Sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bis sie schneeweiss auskrystallisirt.

Nach obenstehender Formel berechnet:		Gefunden:
C	27,06	27,30 %
H	2,25	2,50 „
S	36,09	35,83 „

Die Säure ist sehr beständig, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in siedendem dagegen leicht löslich. Sie krystallisirt in langen, dünnen, schräg abgeschnittenen Tafeln. Bei 177° schmilzt sie unter Zersetzung. Sie giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge. Eisenchlorid fällt gelb. Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird neben anderen Produkten Thioglykolsäure gebildet. Die Verbindungen der Säure sind durchgängig farblos, wenn nicht die Basis eine andere Farbe bedingt.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und schwierig deutlich krystallisirt zu erhalten.

Das Baryumsalz krystallisirt in langen, farblosen Prismen, welche leicht verwittern. Es ist schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	34,16	34,01 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	11,87	11,03 „

Das Calciumsalz ist etwas leichter löslich und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in hübschen, zusammen-

geballten Prismen. In der Wärme setzt es sich als Haut auf der Oberfläche der Lösung ab. Es krystallisirt mit $3^1/_2$ Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	13,15	13,09 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	17,16	17,03 „

Das Zinksalz ist schwer löslich. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, meistens nicht in deutlichen Krystallindividuen.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	19,75	19,91 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	5,18	5,38 „

Das Cadmiumsalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen, besenartig angeordneten Prismen. Es krystallisirt ohne Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Cd	29,78	30,10 %.

Das Kupfersalz ist schwer löslich und krystallisirt in blauen Nadeln. Es enthält lufttrocken nahe 6 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	19,26	19,58 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	24,82	23,78 „

Der Aethylester wird leicht erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heisse alkoholische Lösung der Säure. Er ist eine farb- und beinahe geruchlose, dickliche Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das Amid, aus dem Ester und Ammoniak dargestellt, krystallisirt in dünnen, hübschen Prismen, welche bei 125° schmelzen.

Iso-Dithiocyansäure.

Wie bekannt, hat Fleischer (a. a. O.) zuerst diese Verbindung dargestellt. Er löste Xanthanwasserstoff in Kalihydrat, filtrirte vom ausgeschiedenen Schwefel und versetzte das Filtrat mit absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit theilte sich in zwei Schichten, von welchen die untere nach Concentration über Schwefelsäure im Vacuum erst Krystalle

von Rhodankalium und dann von Kaliumdithiocyanat absetzte. Wurde zu einer Lösung von dem Kaliumsalz eine Säure zugesetzt, so trübte sich im ersten Momente die Flüssigkeit nicht. Allmählich setzte sich ein gelber Körper in Form einer weichen, plastischen Masse ab, die nach und nach vollkommen erhärtete. Bei der Analyse wurden die für Rhodanwasserstoff berechneten Zahlen erhalten. Fleischer nannte die Säure Dithiocyansäure. Nach dem früher Gesagten repräsentirt sie die Isoform.

Ich habe früher erwähnt, dass der rohe Xanthanwasserstoff immer mehr oder weniger von Isodithiocyansäure enthält, was übrigens auch ältere Analysen bestätigen, und dass, wenn der Gehalt an dieser Verbindung irgend beträchtlicher ist, die Krystallisationsfähigkeit des Xanthanwasserstoffes dadurch verloren geht. Nach dem verschiedenen Gehalt des Xanthanwasserstoffes an Isodithiocyansäure variirt natürlich die procentische Zusammensetzung desselben. Nach der von mir gegebenen Methode oder nach Voelckel-Glutz dargestellt, hat der Xanthanwasserstoff die mittlere Zusammensetzung: C = 16,19 %, H = 1,37 %, N = 19,12 %, S = 63 %, und enthält demnach etwa 9 % Dithiocyansäure, was auch durch Darstellung von Persulfocyanglykolsäure bestätigt wurde. Durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoff wurde ein Xanthanwasserstoff erhalten, welcher viel reicher an Isodithiocyansäure war. Schliesslich mag erwähnt werden, dass durch freiwillige Zersetzung von wasserfreiem Rhodanwasserstoff ein Gemisch von Xanthanwasserstoff und Dithiocyansäure erhalten wird, welches reich an Isodithiocyansäure ist. Auch durch Versetzen von einer gesättigten, wässrigen Lösung von Rhodanammonium mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration wird ein ähnliches an Dithiocyansäure sehr reiches Gemisch enthalten. Hermes[1]) hat einen solchen Fall ausführlich beschrieben. „50 Grm. einer bei 18° gesättigten Schwefelcyanammoniumlösung wurden mit 150 Ccm. Schwefelsäure von 1,48 spec. Gew. vermischt. Auf der Oberfläche sammelten sich ölartige,

[1]) Dies. Journ. 97, 472.

helle, dann dunkler gelb werdende Tropfen, die sich vermehrten und schliesslich eine ganze Schicht bildeten. Mit der Bildung dieses Körpers entstand ein lebhaftes Knistern, das besonders beim Schütteln des Gefässes ausserordentlich heftig wurde. Oelige Tropfen fielen zu Boden und stiegen zur Oberfläche. Die gelbe Schicht bildete eine zähe, nach sechs Stunden feste Kruste." Die Substanz wurde von Hermes nicht analysirt. Er glaubte aber, dass sie das dem Cyamelid analoge Thiocyamelid war. Es besteht aber aus einem Gemisch von Xanthanwasserstoff und Isodithiocyansäure zu etwa gleichen Theilen, wie nach schon mehrfach erwähnten Methoden festgestellt wurde. Wird eine Lösung von einem dithiocyansauren Salz mit einer Säure versetzt, so wird die Lösung erst gelb und nach kurzer Zeit fällt eine intensiv gelbe, klebrige Masse von Isodithiocyansäure aus, welche allmählich erhärtet. Sie hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher auch im getrockneten Zustand eine Zeit lang vorhanden ist. Sie erwies sich auch als ein Gemisch von Isodithiocyansäure und Xanthanwasserstoff und enthält ca. 58 % Schwefel. Es ist mir überhaupt nicht gelungen, diese Verbindung in reiner Form darzustellen.

Normale Dithiocyansäure.

Die Salze der Dithiocyansäure, welche zuerst Fleischer beschrieben hat, sind in reinem Zustande farblos. Fleischer beschreibt sie allerdings als gelb. Wird die Lösung aber mit einer genügenden Menge Thierkohle behandelt, so werden sie vollständig farblos. Sie werden sehr leicht in Rhodansalze gespalten, wie schon Fleischer hervorgehoben hat. Die löslichen dithiocyansauren Salze verhalten sich zu Eisenchlorid insofern den persulfocyansauren Salzen ungleich, dass dadurch kein schwarzer Niederschlag gebildet wird, sondern eine dunkelrothe Färbung entsteht, ganz ähnlich wie bei den Rhodansalzen, nur verschwindet diese Färbung sehr schnell. Die Lösung wird gelb, und zuletzt entsteht ein grauweisser Niederschlag.

Es ist mir auch nicht gelungen, ein von Persulfocyansäure freies dithiocyansaures Salz zu erhalten. Behandelt

man Xanthanwasserstoff mit Barythydrat, bis Lösung eingetreten ist, und filtrirt sogleich vom ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhält man eine Lösung, welche hauptsächlich dithiocyansaures Baryum, aber auch wechselnde Mengen (10 %—25 %) von persulfocyansaurem Baryum enthält. Es mögen hier zwei diesbezügliche Versuche erwähnt werden.

100 Grm. Xanthanwasserstoff, 63 % Schwefel enthaltend, 210 Grm. krystallisirtes Barythydrat und 600 Grm. Wasser wurden zusammengeschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Der ausgeschiedene Schwefel wog 12 Grm. Wäre nur dithiocyansaures Baryum gebildet worden, so sollten sich 19 Grm. Schwefel ausgeschieden haben. Das gebildete dithiocyansaure Baryum enthielt demnach ca. 25 % Baryumpersulfocyanat. Bei einem anderen Versuche wurden 100 Grm. von demselben Xanthanwasserstoff, 210 Grm. Barythydrat und 1000 Grm. Wasser in gleicher Weise behandelt. Der ausgeschiedene Schwefel wog nun aber 15 Grm. Hier waren demnach nur etwa 10 % des Xanthanwasserstoffes in Persulfocyansäure übergegangen.

Somit bildet sich mehr dithiocyansaures Baryum je mehr Wasser bei der Reaction anwesend ist. Die beiden Salze können aber schwierig durch Krystallisation von einander getrennt werden. Wiewohl das in kleinen, strahlig angeordneten Prismen aus der ersten Lösung ausgeschiedene Salz denselben Krystallwassergehalt (2 Mol.) hatte, wie Fleischer für das dithiocyansaure Baryum angiebt, so zeigte doch die Analyse, dass es nicht von Baryumpersulfocyanat frei war, was auch durch Darstellung von Persulfocyanglykolsäure daraus bestätigt wurde. Fleischer stellte allerdings erst das Kaliumdithionat und aus diesem das Baryumsalz dar. Es ist aber sehr schwierig, das Kaliumdithionat krystallisirt zu erhalten, da es noch leichter löslich ist, als Rhodankalium, und zudem persulfocyansaures Kalium enthält. Meistens trocknet das Ganze zu einer krümeligen Masse ein.

Behandelt man dithiocyansaures Kalium mit Jodäthyl, so erhält man keinen Aether der Dithiocyansäure, sondern nur Rhodanäthyl. Fleischer giebt allerdings an, dass er durch Behandeln von dithiocyansaurem Kalium mit Brom-

äthyl einen dunkelgefärbten, nicht flüchtigen Aether von derselben Zusammensetzung wie Rhodanäthyl erhalten habe. Ich kann dies aber nicht bestätigen; sobald ich ein ziemlich reines dithiocyansaures Salz zu dem Versuch verwendete, erhielt ich beinahe nur Rhodanäthyl. Der Aether von Fleischer rührte daher wahrscheinlich von Persulfocyansäure her, und die analytische Uebereinstimmung mit Aethyldithiocyanat ist wohl einer unvollständigen Oxydation des Schwefels darin zuzuschreiben. Mehrere von Fleischer's Schwefelbestimmungen deuten übrigens auf unvollständige Oxydation hin.

Auch wenn dithiocyansaure Salze mit chloressigsauren Salzen behandelt werden, so wird keine Dithiocyanglykolsäure gebildet, sondern Cyanthioglykolsäure; wenigstens ist die entstandene Säure leicht löslich und nicht krystallisirbar, was sie der Analogie nach mit Persulfocyanglykolsäure nicht sein dürfte, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist. Organische Radikale scheinen somit das Metall in dithiocyansauren Salzen nicht ersetzen zu können, ohne dass Spaltung in Rhodanverbindungen eintritt.

Zu Jod und Kaliumpermanganat verhalten sich die dithiocyansauren Salzen wie die persulfocyansauren.

Die Versuche haben somit gelehrt, dass sowohl Xanthanwasserstoff wie Isodithiocyansäure durch freiwillige Zersetzung des Rhodanwasserstoffes gleichzeitig entstehen. Der nähere Verlauf dieser Zersetzung kann wohl nicht direct verfolgt werden. Unter Zuhülfenahme der nun erworbenen Kenntnisse dieser Verbindungen, mag wohl folgender der wahrscheinlichste sein.

Rhodanwasserstoff wird zuerst zu normaler Dithiocyansäure polymerisirt, welche entweder in die Isosäure direct umgewandelt wird, oder auch durch Aufnahme von Schwefel aus dem Wasserstoffsenföl in normale Persulfocyansäure übergeht, welche von selbst in die Isoform, den Xanthanwasserstoff, verwandelt wird. Das Wasserstoffsenföl wird dabei natürlich zu Blausäure reducirt.

Dass wirklich die normale Dithiocyansäure Schwefel von dem Wasserstoffsenföl aufnehmen kann, ist wohl nicht

befremdend, wenn man sich erinnert, dass thatsächlich die dithiocyansauren Salze durch freien Schwefel in persulfocyansaure Salze übergeführt werden können, und dass die Senföle ihr Schwefelatom sehr leicht abgeben. Da nun weiter Wasserstoffsenföl nur in concentrirten Lösungen von Rhodanwasserstoff vorhanden sein kann, so steht dies in Uebereinstimmung damit, dass die Bildung von Xanthanwasserstoff auch nur in concentrirter Lösung vor sich geht, und weiter damit, dass, je mehr die Xanthanwasserstoffbildung fortschreitet und somit die Lösung des noch unzersetzten Rhodanwasserstoffs verdünnter wird, desto mehr der Gehalt des Produktes an Isodithiocyansäure steigt.

Lund, im Oktober 1888.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XV. Zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline;

von

Ad. Claus und **G. N. Vis.**

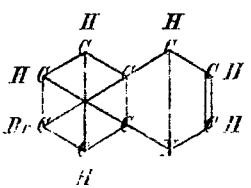
Vor etwa einem Jahr theilte ich nach den Untersuchungen von Tornier[1]) mit, dass bei der Ueberführung des m-Bromanilins in Bromchinolin beide m-Bromchinoline zugleich entstehen. Die damals gemachte Angabe, dass das eine derselben, damals infolgedessen als die eigentliche Metaverbindung bezeichnet, ein nicht krystallisirendes Oel sei, hat sich bei eingehenderer Untersuchung als nicht richtig erwiesen, und bedarf der folgenden Correctur.

Wenn man das Gemisch der beiden m-Bromchinoline, so wie sie bei der Skraup'schen Synthese entstehen, direct in verdünnter Salpetersäure löst und dann die salpetersauren

[1]) Claus u. Tornier: Ber. **20**, 2879

Salze der fractionirten Krystallisation unterwirft, so erhält man ganz so, wie früher beschrieben, zuerst eine Krystallisation vom Schmelzp. 199° und in den meisten Fällen nachher Krystallisationen vom Schmelzp. 163° (uncorr.); diese letzteren Ausscheidungen repräsentiren aber nicht ein einheitliches Salz, sondern das aus ihnen abgeschiedene Oel, welches wir als reine Metaverbindung angesprochen hatten, ist noch ein Gemisch beider m-Bromchinoline, in der Regel auch noch durch etwas m-Bromanilin verunreinigt. Die Bromchinoline waren vorher mit Chromsäure gekocht, so dass kein Anilin mehr vorhanden war. Durch wiederholtes, vorsichtiges fractionirtes Umkrystallisiren des Salzes vom Schmelzp. 163° gelangt man zu einem Nitrat vom Schmelzp. 185° (uncorr.), und dieses ist das reine Nitrat des zweiten m-Bromchinolins. Die aus demselben abgeschiedene Base krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzp. 48° (uncorr.) ist. Da hiernach diesem Produkte der höhere Schmelzp. zugehört — der früher zu 32° angegebene Schmelzp. des andern Bromchinolins konnte durch wiederholtes Reinigen nur auf 34° gebracht werden — so wäre ihm, nach der Analogie mit den m-Chlorchinolinen die Anastellung zuzuschreiben, und damit ist in der That auch das Richtige getroffen, wie wir direct haben nachweisen können. Wir haben nämlich, um diese Stellungsfrage definitiv zu entscheiden, das Anaamidochinolin, durch Reduction aus dem Ananitrochinolin von Claus und Kramer[1]) dargestellt, durch die Sandmeyer'sche Reaction in die Bromverbindung übergeführt und dabei als Produkt das Bromchinolin vom Schmelzp. 48° (uncorr.) mit allen seinen gleich zu beschreibenden Eigenschaften erhalten. Es ist demnach jetzt als

Metabromchinolin der Structur:



[1]) Claus u. Kramer: Ber. 18, 1246.

die bei 34° (uncorr.) schmelzende Base definitiv zu bezeichnen, deren salpetersaures Salz, wie früher angegeben, bei 199° schmilzt. Die Reinheit der aus diesem Salze erhaltenen Base wurde durch einen besonderen Versuch derart nachgewiesen, dass das Salz in 4 Fractionen mit Platinchlorid gefällt wurde. Aus jeder der 4 Fractionen resultirte nach der Zerlegung genau die gleiche Base vom Schmelzp. 34°. Abgesehen von der kleinen Differenz im Schmelzp. (34° statt 32°) haben wir den Angaben Tornier's über die Salze, die unter der Bezeichnung „Anabromchinolin“[1]) beschrieben sind, nichts hinzuzufügen.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Metabromchinolin zu einem in gelben Nadeln oder prismatischen Säulen charakteristisch krystallisirenden Additionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 240° (uncorr.) liegt. Die gelben Krystalle sind wasserfrei, entsprechend der Formel:

$$C_9H_6BrN \cdot CH_3J.$$

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,28	36,49 %.

Beim Nitriren, am besten mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure mit 1 Thl. Salpetersäure (5 Gew.-Thln. des Nitrirungsgemisches, 1 Gew.-Thl. Base), liefert das Metabromchinolin zwei Mononitroderivate, die für diese Base besonders charakteristisch sind. Das eine dieser Nitroprodukte besitzt fast keine basischen Eigenschaften mehr, und fällt beim Verdünnen der stark sauren, beim Nitrirungsprocess direct erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser aus, während das andere Nitroprodukt auch beim noch so starken Verdünnen seiner Salzlösungen nicht zum Dissociiren gebracht, sondern erst beim Neutralisiren mit Natron oder Ammoniak ausgeschieden wird. Das erstere, wir bezeichnen es vor der Hand als:

α-Nitrometabromchinolin, ist offenbar die Orthonitroverbindung. Es krystallisirt in schönen, grossen, durchsichtigen, fast farblosen Säulen (Fig. 1), die namentlich aus ätherischer Lösung ausgezeichnet schön erhalten werden. Dieselben gehören nach der von Hrn. Dr. Stuhlmann

[1]) Ber. **20**, 2881.

ausgeführten krystallographischen Messung dem monosymmetrischen System an:

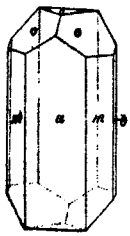


Fig. 1.

$$a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}5757$$
$$\beta = 95^{\circ}\,34'.$$

Beobachtete Formen (s. Fig. 1):

$a = (100)\ \infty\,\breve{P}\,\infty$
$m = (110)\ \infty\,P$
$c = (001)\ o\,P$
$o = (111)\ -\,P$
$b = (010)\ \infty\,\breve{P}\,\infty$

Nach der c-Axe gestreckte prismatische Krystalle. Die Flächen $a\,(100)$ und $m\,(110)$ sind oft stark gestreift, $a\,(100)$ ist zuweilen schmal.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$36^{\circ}\,50'$	$36^{\circ}\,39'$
$a : o = (100) : (111) =$	$53^{\circ}\,9'$	$52^{\circ}\,54'$
$a : c = (100) : (001) =$	$*84^{\circ}\,22'$	—
$c : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$*46^{\circ}\,54'$	—
$o : m = (111) : (110) =$	$44^{\circ}\,5'$	$43^{\circ}\,50'$
$o : m = (111) : (1\bar{1}0) =$	$75^{\circ}\,20'$	$75^{\circ}\,45'$
$m : c = (110) : (001) =$	$*85^{\circ}\,29'$	—

Spaltbarkeit auf $c\,(001)$, auf $a\,(100)$ und $c\,(001)$ erscheinen am äussersten Rande des Gesichtsfeldes die optischen Axen.

Die Krystalle schmelzen bei 192° (uncorr.).

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,07	11,20 %.

Das α-Nitrometabromchinolin bildet keine krystallisirten, einfachen Salze, ebenso wenig gelingt es, Halogenalkylverbindungen darzustellen. Dagegen giebt es mit Platinchlorid eine in prachtvollen, hellrothen, säulenförmigen Aggregaten krystallisirende Doppelverbindung, welche sich bei 240° zersetzt. Die Krystalle sind wasserfrei und entsprechen der Zusammensetzung:

$$(C_9H_5 . NO_2 . Br . N . HCl)_2 . PtCl_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,3	21,6 %.

Durch Reduction mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas conc. Salzsäure geht die Nitroverbindung über in

α-Amidometabromchinolin. Das direct erhaltene Zinndoppelsalz wird mit Natronhydrat zerlegt, die Base mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt bildet sie farblose Nädelchen, welche bei 62° (uncorr.) schmelzen. Mit der genauern Untersuchung ist Hr. Vis noch beschäftigt.

Das β-Nitrometabromchinolin entsteht bei der Nitrirung nur in untergeordneter Menge. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, krystallisirt es in fast weissen, meist büschelförmig aggregirten Nadeln, die bei 142° (uncorr.) schmelzen. In messbaren Krystallen konnte es bis jetzt nicht erhalten werden.

Sein Platindoppelsalz bildet goldgelbe, kleine Krystallblättchen, die es von der entsprechenden Verbindung des α-Nitroderivates charakteristisch unterscheiden. Die Krystalle sind wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,28	21,12 %.

Anabromchinolin krystallisirt aus Weingeist in dünnen, langen, farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° (uncorr.) liegt; siedet bei 280° (uncorr.) und ist auch mit Wasserdampf flüchtig. Die Salze werden eben von Hrn. Vis eingehend untersucht; zur Charakteristik sei vorläufig folgendes kurz angeführt:

Das salpetersaure Salz, leichter löslich als das der Metaverbindung, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 185° (uncorr.) schmelzen.

Besonders charakteristisch ist das

Jodmethylat: $C_9H_6BrN.CH_3J$, welches leicht durch zweistündiges Erhitzen der Base mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl entsteht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, die beim Stehen in schön ausgebildete Sphenoïde übergehen, welche ihrerseits, in heissem Wasser gelöst, beim schnellen Krystallisiren wieder Nadeln liefern. Beide Krystallformen schmelzen bei 205° (uncorr.) Ist das Anabromchinolin durch auch nur geringe Spuren der Metabromverbindung verunreinigt, so geben sich diese

bei der Krystallisation des Jodmethylats sofort durch die Bildung der prismatischen gelben Säulen (s. Fig. 2) zu erkennen, deren Schmelzp. 240° ist. Hr. Dr. Stuhlmann hatte die Güte, die Krystalle des Anabromchinolinjodmethylates zu messen und fand dabei die Krystalle, welche einerseits mit dem aus Anaamidochinolin gewonnenen, andererseits mit dem aus m-Bromanilin auf dem Wege der Skraup'schen Synthese erzeugten Anabromchinolin dargestellt waren, krystallographisch vollkommen identisch. Die Krystallbestimmung ist folgende:

Krystallsystem rhombisch, hemiëdrisch.

$a : b : c = 0{,}9850 : 1 : 0{,}3191.$

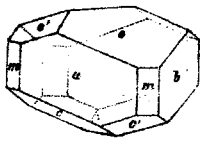


Fig. 2.

Beobachtete Formen (s. Fig. 2):

$a = (100)\ \infty\bar{P}\infty$, $b = (010)\ \infty\breve{P}\infty$,
$m = (110)\ \infty P$, $o = k\ (111) + P/_2$,
$o' = k\ (1\bar{1}1) - P/_2$.

Bernsteingelbe bis ca. 4 Mm. grosse Krystalle. Die Sphenoide sind stets ungleich gross ausgebildet, gewöhnlich erscheint $o = k$ (111) vorherrschend $o' = k$ (1$\bar{1}$1) klein.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	44° 40′	44° 34′
$a : o = (100) : (111)$	—	72° 51′
$o : b = (111) : (010)$	—	73° 7′
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	145° 37′	145° 42′
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	*131° 6′	—
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1) =$	*33° 46′	—

Auch das Anabromchinolin liefert beim Nitriren, am besten in der nämlichen Weise, wie oben bei der Metaverbindung beschrieben, zwei isomere Mononitroderivate. Auch diese sind durch die Stärke ihrer basischen Eigenschaften wesentlich von einander verschieden, so dass sie sich auch leicht und einfach in der oben bei den Nitroderivaten des Metabromchinolins angegebenen Weise trennen lassen. Die durch Wasser aus der sauren Lösung fällbare, schwache Base, wir nennen sie vor der Hand wieder

a-Nitroanabromchinolin, ist unverkennbar die Orthonitroverbindung, doch muss die definitive Ortsbestimmung noch vorbehalten bleiben. Sie krystallisirt in dünnen, fast

farblosen Nadeln, deren Schmelzp. 146° (uncorr.) ist. Sie bildet mit Platinchlorid ein

Platindoppelsalz, welches sich in Form eines undeutlich krystallinischen, aus goldgelben, rundlichen Körnern bestehenden Niederschlages ausscheidet. Das Salz zersetzt sich bei 255° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,28	21,22 %.

Das β-Nitroanabromchinolin, welches als stärkere Base erst auf Zusatz von Ammoniak aus seinen Salzlösungen ausfällt, krystallisirt gleichfalls in fast farblosen Nädelchen. Sein Schmelzpunkt ist 126° (uncorr.)

Das gleichfalls eine goldgelbe Ausscheidung bildende. Platindoppelsalz erleidet bei 220° Zersetzung.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,23	21,36 %.

Auch die Untersuchung dieser Verbindungen wird von Hrn. Vis fortgesetzt.

Im Anschluss an die vorstehende Notiz möchte ich noch eine kurze berichtigende Bemerkung über das p-Nitrochinolin anknüpfen, zu der ich durch eine gelegentliche Aeusserung Lellmann's veranlasst bin. In der oben citirten Abhandlung[1]) hatte ich gelegentlich S. 1245 erwähnt, dass Kramer bei der Synthese des p-Nitrochinolins aus p-Nitranilin statt der nach La Coste bei 149° schmelzenden Base ein bei 163° schmelzendes Präparat erhalten habe. Hierauf bezieht sich Lellmann[2]) und meint, dass am Ende auch hier 2 isomere p-Nitrochinoline, die auf Grund der verschiedenen Constitution der Chinolinringe verschieden wären, vorlägen. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass das von Kramer beschriebene Präparat überhaupt nicht p-Nitrochinolin, sondern Pseudophenanthrolin gewesen ist. Allerdings konnte man das nach den früheren Angaben La Coste's damals, als ich Kramer's Arbeit veröffentlichte, nicht vermuthen, aber nach der Untersuchung Borne-

[1]) Ber. **18**, 1243. [2]) Das. **21**, 400.

mann's[1]) war es wohl mehr als wahrscheinlich geworden, und in der That konnte ich in diesem Frühjahr, als ich durch die Aeusserung Lellmann's wieder auf diese Angelegenheit geführt wurde, durch Dr. Stiebel für das Kramer'sche Präparat selbst, welches ich noch in Besitz hatte, constatiren lassen, dass es nicht ganz reines Pseudophenanthrolin war. Es scheint für die Chinolinsynthese aus p-Nitranilin von den Reactionsbedingungen abzuhängen, ob man wesentlich p-Nitrochinolin oder Pseudophenanthrolin erhält, ich hoffe darüber nächstens näheren Aufschluss geben zu können. Für das p-Nitrochinolin ist der zuerst von La Coste angegebene Schmelzp. 149° richtig, und auch das von mir und Muchal[2]) aus der Chinolsäure erhaltene Nitrochinolin ist dieselbe p-Nitroverbindung.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe;

von

Theodor Curtius.

Im März 1886 habe ich unter dem Titel: „Diazoverbindungen der Fettreihe" eine Brochüre[3]) über eine neue Klasse von organischen Körpern veröffentlicht, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen der Fettreihe entstehen.

Die kurz nach dieser Publication in Angriff genommene Untersuchung über die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigäther führte zu so eigenthümlichen und anfangs schwer deutbaren Resultaten, dass ich von der weiteren Verbreitung der in obiger Abhandlung bereits in umfassender Weise niedergelegten Erfahrungen Abstand nehmen zu müssen glaubte, bis jene genügende Aufklärung gefunden hätten.

[1]) Ber. 19, 2377. [2]) Das. 18, 1246.

[3]) „Diazoverbindungen der Fettreihe", Habilitationsschrift, München 1886 (bei Straub).

Das Resultat bildete schliesslich die Entdeckung einer Reihe prächtig gefärbter, krystallisirter fetter Verbindungen, welche als complicirt zusammengesetzte Azo- und Azoxyderivate der Essigsäure betrachtet werden können. Sie besitzen unter anderem die bisher einzig dastehende Eigenschaft, durch Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme ihren Stickstoff in Gestalt des lange gesuchten Diamids oder Hydrazins N_2H_4 auszuscheiden.[1])

Durch solche Erfahrungen ist an dem früher über die Diazofettsäuren Mitgetheilten nichts Wesentliches geändert worden, wohl aber werden meine ersten Untersuchungen durch jene in umfassender Weise ergänzt und bereichert. Trotzdem hat in diesem überreichen Arbeitsfelde bis heute noch so manches halbvollendet, so vieles gänzlich unbebaut liegen bleiben müssen.

Eine Anzahl von Schülern und jüngeren Fachgenossen hat mich bei vielen Arbeiten, von denen der grösste Theil nur mit einem aussergewöhnlichen Aufwand an Zeit und Mühe durchgeführt werden konnte, da der so wesentliche Factor des Analogieschlusses hier fast allenthalben versagte, mit Hingebung unterstützt. Ihre Namen finden sich zum Theil über den betreffenden Abhandlungen mitangeführt.

Das glückverheissende Interesse Ad. v. Baeyer's, unter dessen Augen die ersten dieser Untersuchungen ins Leben traten und durchgeführt wurden, war für die letzteren von unschätzbarem Werthe und bleibt eine meiner glücklichsten Erinnerungen.

Ich gebe hier zunächst in dem Rahmen von vier Abhandlungen das experimentelle Material, um auf Grund desselben dann in einer fünften die theoretischen Betrachtungen über die Constitution der fetten Diazo- und Azoverbindungen und die Entstehung des Hydrazins aus ihnen im Zusammenhange mitzutheilen.

Erlangen, im October 1888.

[1]) Ber. **20**, 1632.

I. Abhandlung.

Ueber Diazoessigsäure und ihre Derivate;

von

Theodor Curtius.

Erste Abtheilung.

Existenz und Bildung von fetten Diazoverbindungen.

Lässt man auf das Chlorhydrat eines Amidosäureäthers ein Nitrit bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (überschüssige Säure) in concentrirter wässriger Lösung einwirken, so scheidet sich der entsprechende diazotirte Fettsäureäther in Form eines gelben, in Wasser wenig löslichen Oeles aus, welches durch Aether mit Leichtigkeit der Lösung entzogen werden kann.[1])

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine.[2]) Glycin, Alanin, Tyrosin, Leucin, Amidomalonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure zeigen, auf obige Weise behandelt, übereinstimmendes Verhalten. Die Beständigkeit der so gewonnenen Diazoverbindungen ist indessen nicht überall gleich gross. Mit Ausnahme derjenigen des Glycins und der Bernsteinsäure und theilweise auch des Alanins sind dieselben noch nicht genauer untersucht worden.

Die Diazotirung von Amidosäuren lässt sich mit einer sehr geringen Menge Substanz ausführen und giebt dadurch ein bequemes Mittel an die Hand, in äusserst charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenen Falles ein Körper vom allgemeinen Verhalten einer Amidosäure die Amidogruppe wirklich als solche enthält.[3])[4])

Die Versuche werden im Kleinen leicht und einfach auf folgende Art ausgeführt:

---

[1]) Curtius, Ber. 16, 754 Anm.; 2230. [2]) Dass. 17, 913.

[3]) Das. 17, 959.

[4]) Man kann auch mittelst dieser Reaction innerhalb einer Vorlesungsstunde bequem nachweisen, dass frisches Hühnereiweiss nach dem Behandeln mit Säuren Amid enthält.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Centigramme genügen in der Regel — in ein Reagensrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol direct über der Flamme, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. In allen Fällen hinterbleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Syrup, welcher das oder die Chlorhydrate des ätherificirten Amidosäureäthers repräsentirt. Man löst diesen Rückstand im Reagensrohre in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Aether darüber und setzt dann einen Tropfen einer concentrirten wässrigen Natriumnitritlösung hinzu. Die wässrige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung ein, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Aether aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitergehenden Zersetzung zu entziehen. Durch abwechselnden Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und von Nitritlösung wird die Reaction zu Ende geführt. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, welche man zweckmässig noch mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung, bis die alkalische Reaction derselben bleibt, und dann mit Wasser wäscht, so erhält man den diazotirten Aether der betreffenden Fettsäure in meist sehr eigenthümlich riechenden, gelben Oeltröpfchen, welche sich durch heftige Stickstoffentwicklung auf Zusatz von Mineralsäuren sofort als Diazoverbindung zu erkennen geben.

Das Ausgangsmaterial zu der Darstellung dieser Diazoverbindungen in grösserer Menge bilden die salzsauren Amidosäureäther. Ueber diese in vielen Fällen schwer zugänglichen Körper ist bis heute nur wenig bekannt geworden. Man erhält sie zweckmässig dadurch, dass man die Amidosäuren oder deren Chlorhydrate in absolutem Alkohol so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Erkalten scheidet sich die gesuchte Verbindung entweder sofort oder erst nach dem Concentriren auf dem Wasserbade und Stehenlassen über Aetzkalk in krystalli-

sirtem Zustande aus. Man befreit dieselbe durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbade, eventuell auch durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von anhaftender freier Säure.

Eine genaue Beschreibung der Darstellung der Glycinätherchlorhydrate habe ich früher schon mitgetheilt.[1])

Entstehung des Diazoessigäthers aus Glycinäther. — Nitrite von Amidoverbindungen.

Die diazotirten Fettsäureäther entstehen aus den salpetrigsauren Salzen der Amidoverbindungen durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidokörper verläuft nämlich in zwei Phasen. Zunächst bilden sich die Nitrite der Amidoverbindungen, und aus diesen entstehen auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. durch verdünnte Schwefelsäure) Diazoverbindungen.

Es ist mir gelungen, die einzelnen Stadien dieser Reaction festzuhalten und experimentell nachzuweisen, indem ich zunächst das prachtvoll krystallisirende Nitrit des Glycocolläthers und aus diesem Diazoessigäther dargestellt habe.

I. $HCl.NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + NOOAg = AgCl + NOOH.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$
salpetrigsaurer Glycinäther.

II. $NOOH.NH_2CH_2CO_2CH_5 = 2H_2O + N_2 : CHCO_2C_2H_5$
Diazoessigäther.

Ebenso gelingt es Nitrite von Basen (z. B. Benzylaminnitrit) als krystallisirende Körper zu gewinnen; nur verläuft in diesem Falle die Reaction, wenn auch keineswegs glatt, in ihrem zweiten Theile unter tiefer eingreifender Zersetzung.

I. $HCl.NH_2CH_2C_6H_5 + NOOAg = NOOH\ NH_2CH_2C_6H_5 + AgCl$
Benzylaminnitrit.

II. $NOOH.NH_2CH_2C_6H_5 = N_2 + H_2O + OH.CH_2C_6H_5$
Benzylalkohol

[1]) Curtius u. Goebel: Ueber Glycocolläther. Dies. Journ. [2] **37**, 159 u. 160.

Allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von Amidoverbindungen der Fettreihe darzustellen.[1])

Man suspendirt die fein pulverisirten Chlorhydrate der Körper in absolutem Aether und schüttelt dieselben so lange mit der berechneten Menge Silbernitrit, bis kein Chlorsilber mehr abgeschieden wird. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand zunächst mit Aether ausgewaschen und dann mit absolutem kaltem Alkohol erschöpft. Aus dem alkoholischen Filtrate krystallisiren im Vacuum über Schwefelsäure die Nitrite.

Bedingung für das Gelingen der Operation ist Reinheit und Trockenheit der Substanz. Die Abscheidung von Chlorsilber beginnt oft erst nach mehrstündigem Schütteln.

Salpetrigsaurer Glycinäthyläther

$$NOOH . NH_2CH_2CO_2C_2H_5$$

krystallisirt in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform etc. Zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 40°. Entwickelt, mit überschüssiger Salzsäure übergossen, salpetrige Säure. Dieselbe Substanz entsteht auch durch Einleiten der bekannten rothen Dämpfe in den in Aether gelösten freien Glycocoläther als gelbliches, schwierig krystallinisch erstarrendes Oel.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

0,2108 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit CuO im Luftstrom verbrannt, 0,2452 Grm. CO_2 und 0,1303 Grm. H_2O; entsprechend 0,06688 Grm. C und 0,01447 Grm. H.

0,1154 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit CuO verbrannt 19,2 Ccm. N bei 7° und 711 Mm.; entsprechend 0,02178 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $NOOH . NH_2CH_2CO_2C_2H_5$:			Gefunden:
C_4 = 48	32,00 % C		31,74 % C
H_{10} = 10	6,67 „ H		6,87 „ H
N_2 = 28	18,66 „ N		18,87 „ N
O_4 = 64	42,67 „ O		42,52 „ O
M = 150	100,00 %		100,00 %

[1]) Ueber das Verhalten der Chlorhydrate von aromatischen Amidoverbindungen gegen Silbernitrit vergleiche: Curtius „Diazoverbindungen der Fettreihe", Habilitationsschrift, München 1886, S. 8 u. 9.

Aethylaminnitrit bleibt über Schwefelsäure syrupös, verändert sich aber durch langes Aufbewahren nur sehr wenig.

Benzylaminnitrit scheidet sich aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallprismen aus, welche sich unverändert aufbewahren lassen und bei 90° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.[1])

Die salpetrigsauren Salze der Amidoäther zeigen die grösste Neigung, unter Abspaltung von Wasser in Diazoverbindungen überzugehen.

Schon beim Erwärmen auf der Fläche der Hand zerfliesst Glycinäthernitrit unter Bildung von Wasser und Abscheidung von kleinen gelben Oeltröpfchen, welche aus Diazoessigäther bestehen. Lässt man die Krystalle über Schwefelsäure stehen, so verschwinden sie nach einiger Zeit, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen; sie zerfallen in Diazoessigäther und Wasser; beide Componenten werden von der Schwefelsäure absorbirt. Behandelt man die Nitrite mit Wasserdampf, so destillirt die reine Diazoverbindung nahezu quantitativ über.

0,1732 Grm. des auf letzterem Wege gewonnenen Körpers gaben mit CuO verbrannt, bei 16,5° und 720 Mm. 39,1 Ccm. N; entsprechend 0,04301 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $CHN=NCO_2C_2H_5$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	24,57 % N	24,84 % N.

Man hätte vermuthen dürfen, dass sich als intermediäres Produkt aus den Nitriten, z. B. bei freiwilliger Zersetzung der Krystalle über Schwefelsäure, zunächst der Aether einer Diazoessigsäure von der Zusammensetzung

$$CH_2N = NOHCOOC_2H_5$$

durch Abspaltung nur eines Moleküles Wasser bilden würde. Dieses ist aber thatsächlich nicht der Fall. Der Rest der trüb und filzig gewordenen und gänzlich verwittert aussehenden Krystalle besass immer noch die Zusammensetzung von salpetrigsaurem Glycinäther.

[1]) E. Bamberger hat bekanntlich später mehrere zum Theil höchst beständige Nitrite von Amidoverbindungen der aromatischen Reihe (NH_2 natürlich in der Seitenkette) dargestellt. Ber. 21, 848 ff.

0,1063 Grm. gaben mit CuO verbrannt, bei 3° und 706 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,01971 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $NOOH.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	18,66 % N	18,40 % N.

Lösungen von salzsaurem Glycinäther und von salpetrigsaurem Natrium in Wasser verhalten sich beim Vermischen zunächst vollkommen indifferent. Erst nach langem Stehen, oder durch Erwärmen, oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels treten die Körper unter Bildung von Diazoverbindungen miteinander in Reaction. Ebenso zeigte eine wässrige Lösung gleicher Aequivalente von salzsaurem Methyl- oder Aethylamin und Natriumnitrit nach Verlauf eines vollen Jahres nicht die geringste Veränderung, während der Zusatz einer Spur von freier Säure augenblicklich Zersetzungserscheinungen zur Folge hatte. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Nitrite dieser Amidoverbindungen unter Umständen sogar in wässriger Lösung sehr beständig sein können. Andererseits verdient aber in Betracht gezogen zu werden, wie ausserordentlich fest die Chlorhydrate mancher Amidokörper das Halogen gebunden enthalten. Ich habe z. B. salzsauren Glycinäthyläther aus einer Sodalösung partiell unzersetzt umkrystallisiren können.

Darstellung von Diazoessigäther.

50 Grm.[1]) auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreites Glycinätherchlorhydrat werden in einem Scheidetrichter von 1 Lit. Inhalt in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei Abkühlung bis unter 0° eintritt, und zu dieser Flüssigkeit 25 Grm. Natriumnitrit, ebenfalls in concentrirter, wässriger Lösung, zugesetzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung von Diazoessigäther ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäure

[1]) Man arbeite im Anfange mit nicht mehr als 50 Grm., bis man die Operation aus wiederholter, eigener Anschauung kennen gelernt hat. In einem sehr dickwandigen Scheidetrichter von 3 Lit. Inhalt habe ich oft ein Pfund Glycinäther auf einmal mit 90 % Ausbeute diazotirt.

hinzufügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung gelblich zu trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung sammeln sich gelbe Oeltröpfchen an, welche nach längerem Stehen sich als ölige Schicht über der Flüssigkeit ausbreiten. Es ist indessen nicht vortheilhaft, zu warten, bis die Ausscheidung zu diesem Punkte vorwärts geschritten ist, sondern es empfiehlt sich, die milchige Trübung, welche sich zuerst gebildet hat, alsbald[1]) mit Aether auszuschütteln. Die entstandene Diazoverbindung wird dadurch der Flüssigkeit vollkommen entzogen. Der stark gelb gefärbte ätherische Auszug wird nun entfernt und die wässrige Lösung von neuem so oft mit kleinen Mengen Schwefelsäure versetzt und in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt, als noch eine Trübung wahrgenommen werden kann. Ist die Reaction ihrem Ende nahe, so beginnen sich auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure beträchtliche Mengen von salpetriger Säure[2]) zu entwickeln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man durch abwechselnden Zusatz einer weiteren Menge Nitrit (etwa 15 Grm.) und kleiner Mengen Schwefelsäure die Ausbeute an Diazoessigäther nicht unerheblich steigern kann, obwohl der Theorie nach nur ein Molekül Natriumnitrit in Reaction treten kann.

Die ätherischen Auszüge werden im Scheidetrichter vereinigt und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und die wässrige Flüssigkeit nach anhaltendem Schütteln deutlich alkalisch[3]) reagirt und schliesslich noch dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Die letzten Spuren von salpetriger Säure und Schwefelsäure werden durch diese Operation entfernt. Da Diazoessigäther in wässriger Soda etwas löslich ist, so darf man zum Ausschütteln nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen verwenden. Die so gereinigte ätherische Lösung wird zunächst im Scheidetrichter mit Chlorcalciumstücken geschüttelt und, wenn die

---

[1]) Ich thue das niemals, aber ich rathe dringend dazu.

[2]) Kriterium: der Aether ist grünlich gelb gefärbt.

[3]) Das beste Kriterium ist, dass die Sodalösung roth gefärbt erscheinen muss, wenn man längere Zeit geschüttelt hat.

Hauptmenge des Wassers entfernt ist, noch 24 Stunden mit frischem Chlorcalcium stehen gelassen.

Der Aether wird nun abdestillirt, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer auf 65° gestiegen ist. Bei dieser Operation ist Vorsicht geboten, da der noch unreine Diazoessigäther bei dem Versuche, ihn durch weiteres Erhitzen vollständig von Aether zu befreien, mitunter plötzlich sich zu zersetzen beginnt.

Das so gewonnene Rohprodukt wird mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Auflösung von reinem Barythydrat in Wasser versetzt und einigemal tüchtig durchgeschüttelt. Die gelbliche Emulsion bringt man, ohne längere Zeit vergehen zu lassen, nun in Portionen von 15—20 Grm. in eine mit Kühler verbundene Retorte und treibt so lange einen energischen Strom von Wasserdampf hindurch, als noch gelbe Oeltröpfchen mit übergerissen werden. Wenn der Diazoessigäther zum grössten Theil übergetrieben ist (nach etwa 10 Minuten), beginnt sich der in der Retorte befindliche geringe Rest unter stärkerem Aufschäumen von Stickstoff zu zersetzen.[1]) Durch dreimaliges Ausziehen mit ganz reinem Aether kann man dem übergegangenen Wasser die Diazoverbindung vollkommen entziehen. Dieselbe ist aber immer noch durch Spuren von Glycolsäureäther und durch Alkohol verunreinigt. Es empfiehlt sich daher, die ätherische Lösung zwei Wochen lang über geschmolzenem Chlorcalcium stehen zu lassen[2]) und von Zeit zu Zeit gut umzuschütteln.

Der Aether wird abdestillirt, und der Rückstand auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit einge-

[1]) Bei sorgfältig geleiteter Operation tritt kaum ein Schäumen ein. Wenn letzteres nicht der Fall ist, kann man auch grössere Mengen auf einmal mit Wasserdampf destilliren. Der blausäureähnliche Geruch, welcher bei diesem Processe auftritt, rührt von einem Spaltungsprodukt $(CN_2H_2)_x$ der durch die Einwirkung von Aetzalkali auf Diazoessigsäure partiell entstehenden Tri-Azoessigsäure her. Vergl. die später folgende Abhandlung über Tri-Azoessigsäure.

[2]) Ist nur nöthig, wenn man analysenreine Substanz gewinnen will. Im übrigen genügen 3—4 Tage. Das Chlorcalcium muss zum Theil in ein feines Pulver zerfallen.

senktes Thermometer auf 95° gestiegen ist, worauf man erkalten lässt.

Das so gewonnene Produkt ist für alle damit auszuführenden Reactionen genügend rein. Um zum Zwecke der Analyse die letzten Spuren von Aether zu entfernen, lässt man einige Gramme zwei bis drei Tage offen im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Ein Theil der Verbindung verdunstet hierbei zugleich mit den letzten Spuren des Lösungsmittels; der Rückstand ergiebt dann bei der Verbrennung die Zusammensetzung des reinen Diazoessigäthers CHN_2CO_2R.[1]) — Erhitzt man den Körper dagegen, um ihn von Aether völlig zu befreien, längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt er partiell in Stickstoff und die später zu beschreibenden Aether der Azinbernsteinsäure, eine Reaction, welche sich durch Entwicklung von Gasblasen äusserlich nicht bemerkbar macht, unter Zuhülfenahme eines Gasentbindungsrohres dagegen beobachtet werden kann.

Da die Aether der Diazoessigsäure, namentlich diejenigen, welche ein Alkylradikal der niedrigeren Kohlenwasserstoffe enthalten, schon mit Aetherdämpfen beträchtlich flüchtig sind, muss man das mit gelber Farbe übergehende Lösungsmittel noch ein bis zweimal destilliren, um eine vollständige Ausbeute zu erzielen.

Ueber die Reinheit der gewonnenen Substanz giebt die weiter unten zu erörternde Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege schnellen Aufschluss.

Die Ausbeute an reinem Diazoessigäther aus salzsaurem Glycocoll habe ich wiederholt bis auf 90%, ja 95% der Theorie gesteigert.

Das hier gegebene Verfahren kann zu der Darstellung der verschiedenen Aether der Diazoessigsäure ohne wesentliche Abänderungen angewandt werden. Die Beschreibung bezieht sich in erster Linie auf die Darstellung des Aethyläthers. Die Ausbeute an Diazoessigsäuremethyläther ist nicht ganz so vortheilhaft, weil derselbe in Wasser leichter

[1]) Um absoluten Diazoessigäther darzustellen, destillirt man denselben am besten im Vacuum.

löslich ist, man daher die Ausscheidung einer öligen Trübung beim Zusatz von Natriumnitrit, resp. Schwefelsäure nicht so gut beobachten kann und auf Zugabe von zu viel Säure das schon gebildete Produkt wieder partiell zersetzt wird. Der Amyläther dagegen ist in Wasser vollkommen unlöslich, und seine Darstellung würde sicherlich leichter zu bewerkstelligen sein, als die der übrigen Aetherarten, wenn es gelänge, das Chlorhydrat des amidoessigsauren Amyläthers bequem in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dies hindert aber durchaus nicht an der Darstellung der Diazoverbindung überhaupt, da man den durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von salzsaurem Glycocoll in Amylalkohol gewonnenen Syrup nach Entfernung der überschüssigen Säure über Aetzkalk direct der Einwirkung eines Nitrites unterwerfen kann.

Ueberhaupt kann man aus sehr unreinem Ausgangsmaterial die diazotirten Fettsäureäther noch rein darstellen. Man gewinnt beispielsweise aus einem Gemische von salzsaurem Glycocolläther mit Di- und Triglycolamidsäure, ein Gemisch, wie man es bei der Einwirkung von Ammoniak, resp. kohlensaurem Ammonium auf Chloressigsäure erhält, reinen Diazoessigäther. Ebenso gelingt es, aus dem einen wenig erquicklichen Anblick darbietenden Syrup, welchen man durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Eiweiss und auf Gelatine gewinnt, direct nach dem oben entwickelten Verfahren Diazoverbindungen in grosser Menge darzustellen.[1])

Allgemeine physikalische Eigenschaften der Aether der Diazoessigsäure.

Die Aether der Diazoessigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst bei sehr niedriger Temperatur fest werden, von eigenthümlichem, feinem Geruch und rein citronengelber Farbe. Durch Erwärmen bis 100° geht die letztere allmählich in ein tiefes Orange über, während der Körper gleichzeitig beträchtliche Ausdehnung erfährt. Nach dem Erkalten tritt die ursprüngliche gelbe Färbung wieder ein. Das ätherbildende

[1]) Buchner u. Curtius: Ber. 19, 850.

Radical ist auf die letztere ohne Einfluss. Violett und Blau erscheinen im Absorptionsspectrum nahezu vollständig ausgelöscht. Die Verbindungen sieden bei stark vermindertem Luftdruck unzersetzt. Durch schnelles Destilliren über freier Flamme geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck der grösste Theil der Substanz unverändert über. Der Rest verpufft meistens mit schwacher Detonation unter Bildung eines dichten weissen Nebels. Diazoessigäther ist ausserordentlich flüchtig. Ueber Schwefelsäure verdunstet er im Vacuum sehr schnell. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder spurlos verschwindet. Mit Wasserdämpfen geht er fast unzersetzt über, und zwar nimmt hierbei die Flüchtigkeit mit der Grösse des ätherbildenden Radicals zu, während die Löslichkeit im Wasser gleichzeitig abnimmt. Schon von Aether und Benzoldämpfen werden beträchtliche Mengen mit übergerissen. Mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc. sind die diazotirten Fettsäureäther in jedem Verhältnisse mischbar.

Zusammensetzung der Aether der Diazoessigsäure.

Diazoessigsäure-Methyläther $CHN=NCO.OCH_3$. Citronengelbe Flüssigkeit von feinem, eigenthümlichen Geruch, welche unter 721 Mm. Druck bei 129° siedet. Spec. Gew. (nach Westphal) 1,139 bei 21°. Wird bei Winterkälte nicht fest. Ist in Wasser etwas löslich. Reagirt neutral.

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann im Wasserdampf.

1.	2.	3.
p = 0,0584 Grm.	p = 0,0578 Grm.	p = 0,0516 Grm.
V = 93 Ccm.	V = 83,4 Ccm.	V = 83,6 Ccm.
B = 150 Mm.	B = 150,55 Mm. (corr.)	B = 150,45 Mm. (corr.)

	Gefunden:				Berechnet:
	1.	2.	3.	Mittel	
Dichte	3,360	3,695	3,294	3,427	3,463
Molekulargewicht	87,02	106,68	95,08	98,95	100,00

1. 0,1923 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 726 Mm. und 18° 46,5 Ccm. N; entsprechend 0,05344 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.[1])
0,2845 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3730 Grm. CO_2 und 0,1078 Grm. H_2O; entsprechend 0,1027 Grm. C und 0,01198 Grm. H.

2. 0,1856 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 719 Mm. u. 20° 48,4 Ccm. N; entsprechend 0,05229 Grm. N bei 0° und 760 Mm.
0,2937 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3895 Grm. CO_2 u. 0,1142 Grm. H_2O; entsprechend 0,1062 Grm. C u. 0,01269 Grm. H.

	Berechnet für: $C_3H_4N_2O_2$		Gefunden: 1.	2.
C_3	= 36	36,0 % C	35,75 C	36,16 % C
H_4	= 4	4,0 „ H	4,21 H	4,32 „ H
N_2	= 28	28,0 „ N	27,79 N	28,23 „ N
O_2	= 32	32,0 „ O	32,25 O	31,29 „ O
M	= 100	100,00 %	100,00	100,00

Diazoessigsäure-Aethyläther $CHN=NCO.OC_2H_5$. Citronengelbe Flüssigkeit von höchst eigenthümlichem, durchdringendem Geruch. Erstarrt in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure zu einer blättrig krystallinischen Masse. Schmelzpunkt $-22°$; Siedepunkt 140°—141° bei 720 Mm.; 85°—86° bei 88 Mm. Spec. Gew. 1.083 bei 24° (nach Westphal). Brennt nach schwachem Anwärmen angezündet mit etwas leuchtender Flamme ruhig ab. Explodirt nicht durch Stoss oder Schlag, auch nicht mit Knallquecksilber, dagegen äusserst heftig auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure; ebenso durch Erhitzen mit einigen organischen Nitro-Körpern (z. B. Nitroaldehyden). Ist im Wasser wenig löslich; reagirt neutral.

1. 0,2123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 722 Mm. 47,0 Ccm. N; entsprechend 0,05128 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

---

[1]) Behufs der Bestimmung des Stickstoffs in den flüssigen fetten Diazoverbindungen wurde die Substanz in ein gewogenes, mit Kupferoxyd vollständig gefülltes Röhrchen aufgesaugt und dieses in das Verbrennungsrohr geworfen. Man verdrängt die Luft durch einen langsamen Strom trockener Kohlensäure. Die grosse Flüchtigkeit der Körper erfordert diese Massregeln. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden einfach im Luftstrom ausgeführt. Um gewaltsame, plötzliche Zersetzungen zu vermeiden, ist äusserste Vorsicht beim Erhitzen des Rohres dringend geboten.

0,2213 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3430 Grm. CO_2 und 0,1082 Grm. H_2O; entsprechend 0,09354 Grm. C und 0,01201 Grm. H.

2. 0,1723 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 715 Mm. und 21° 39,6 Ccm. N; entsprechend 0,04233 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,3106 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4771 Grm. CO_2 und 0,1512 Grm. H_2O; entsprechend 0,1301 Grm. C und 0,01680 Grm. H.

	Berechnet auf $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_4	= 48	42,10 % C	42,27 C	41,89 % C
H_6	= 6	5,27 „ H	5,43 H	5,41 „ H
N_2	= 28	24,56 „ N	24,15 N	24,57 „ N
O_2	= 32	28,07 „ O	28,15 O	28,13 „ O
M	= 114	100,00 %	100,00	100,00 %

Diazoessigsäure-Amyläther $CHN{=}NCO.OC_5H_{11}$. Citronengelbe Flüssigkeit von intensiv fruchtätherartigem Geruch. Siedet unter 721 Mm. Druck gegen 160°. Reagirt neutral. Ist in Wasser unlöslich.

0,2183 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 717 Mm. 34,9 Ccm. N; entsprechend 0,03903 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2794 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5481 Grm. CO_2 und 0,1989 Grm. H_2O; entsprechend 0,1495 Grm. C und 0,02210 Grm. H.

	Ber. auf $C_7H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
C_7	= 84	53,86 % C	53.51 % C
H_{12}	= 12	7,69 „ H	7,91 „ H
N_2	= 28	17,95 „ N	17,86 „ N
O_2	= 32	20,50 „ O	20,72 „ O
M	= 156	100,00 %	100,00 %

Diazoessigsaure Salze.[1])

Die Aether der Diazoessigsäure von der allgemeinen Zusammensetzung $CHN_2CO_2.R$ zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure. Einerseits lösen sie sich in wässrigen Alkalien schwierig unter sehr langsamer Bildung von normalen Salzen der Diazoessigsäure auf, andererseits kann in ihnen das Methylwasserstoffatom durch Alkali- und durch Schwermetalle vertreten werden.

1. Verhalten des Diazoessigäthers gegen sehr verdünntes wässriges Alkali. Während concentrirte

[1]) Curtius: Ber. 18, 1283.

wässrige Alkalien namentlich beim Erhitzen (siehe die spätere darauf bezügliche Abhandlung über Tri-Azoessigsäure) Diazoessigäther zu Tri-Azoessigsäure polymerisiren, entstehen durch Einwirkung von verdünnten wässrigen Alkalien die normalen Salze der Diazoessigsäure. — 2 Grm. Kalihydrat, in 40 Ccm. Wasser aufgelöst, vermochten bei Zimmertemperatur in 48 Stunden 2,7 Grm., 30 Ccm. gesättigtes Barytwasser in derselben Zeit 1,2 Grm. Diazoessigsäuremethyläther zu verseifen.

Der Methyläther wurde zu diesen Versuchen angewandt, weil derselbe in Alkalien wie in Ammoniak löslicher ist, als die Aethylverbindung. Die Salze der Diazoessigsäure sind in wässriger Lösung längere Zeit beständig. Beim Eindampfen zersetzen sie sich langsam unter Gasentwicklung. Die Lösung des Baryumsalzes begann schon beim Verdunsten im Vacuum nach einiger Zeit Gasblasen zu werfen und erlitt, während sie zu einer harzartigen Masse eintrocknete, schliesslich vollständige Zersetzung. Diejenige des Kalisalzes schied nach längerer Zeit körnige, dunkelgelbe Krystalle aus. Das Verhalten desselben gegen Säuren zeigte aber, dass auch hier der grösste Theil des Stickstoffs bereits eliminirt worden war, obgleich beim Eindunsten keine Gasentwicklung hatte beobachtet werden können.

Auf keine Weise gelingt es die Diazoessigsäure aus den Lösungen ihrer Salze in Freiheit zu setzen. Sehr verdünnte Mineralsäuren bewirken ebenso wie ganz schwache organische Säuren unter Stickstoffentwicklung sofortige Zerstörung der Diazoverbindung. Leitet man Kohlensäure in die frisch bereitete wässrige Lösung des Kalisalzes, so entweicht auch bei starker Abkühlung der Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

2. Verhalten des Diazoessigäthers gegen Alkalimetalle und Alkalialkoholate.[1]) — Kalium- und Natriumpulver lösen sich in abgekühltem Diazoessigäther unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines braunen Niederschlages auf.

Auf Zusatz von Natrium-, resp. Kaliumalkoholat zu

[1]) Curtius: Ber. 17, 950.

einer ätherischen Lösung von Diazoessigäther gewinnt man ebenfalls ein in Alkohol und Aether wenig lösliches, in trocknem Zustande gelbes, krystallinisches Salz, welches sich unter Ausschluss der Feuchtigkeit unverändert aufbewahren lässt.

Diese Verbindungen sind noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten und auch nicht näher untersucht worden. Dieselben stehen wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Salzen der Tri-Azoessigsäure.

Sie zerfliessen an der Luft sehr bald mit blutrother Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch Kohlensäure nicht wieder Diazoessigäther abgeschieden. Durch Uebergiessen mit Säuren zersetzen sie sich allmählich unter Gasentwicklung. Durch starkes Erhitzen werden sie unter Bildung reichlicher Mengen von cyanwasserstoffsauren Salzen zerstört.

3. Verhalten des Diazoessigäthers gegen ammoniakalische Flüssigkeiten.[1])

Diazoessigäther wird durch halbjähriges Stehnlassen mit alkoholischem Ammoniak, womit er in allen Verhältnissen mischbar ist, nicht angegriffen. Selbst im zugeschmolzenen Rohr wirkt alkoholisches Ammoniak auf Diazoessigäther bei 100° erst nach stundenlangem Erhitzen und selbst dann nur sehr allmählich ein. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich der Diazoessigäther unverändert wieder aus.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt dagegen in der Kälte unter Bildung von Diazoacetamid, Azimidoacetamid (Pseudodiazoacetamid) und Tri-Azoacetamid, in der Hitze unter Bildung von Tri-Azoacetamid und schliesslich unter Bildung der Base $(CN_2H_2)_x$[2]) auf Diazoessigäther ein.

Die Einwirkung geht in der Kälte nur langsam vor sich. 100 Ccm. 25 procent. Ammoniak vermögen bei Zimmertemperatur nahezu 10 Grm. Diazoessigsäuremethyläther aufzulösen. Von 7 Grm. dieser Verbindung, welche mit 60 Ccm.

[1]) Curtius: Ber. 18, 1284.

[2]) Vergl. die später folgende Abhandlung über Tri-Azoessigsäure.

25 procent. wässrigem Ammoniak in einem Rohre eingeschlossen worden waren, konnten nach Verlauf von 12 kalten Wintertagen noch 2,3 Grm. der Lösung durch Aether unverändert entzogen werden.

4. Verhalten des Diazoessigäthers gegen die Oxyde der Schwermetalle.

Dasselbe hat Herr E. Buchner in München einer eingehenderen Prüfung unterzogen und den sehr interessanten Quecksilber-Diazoessigäther $\begin{matrix} C{-}N_2COOC_2H_5 \\ \rangle Hg \\ C{-}N_2COOC_2H_5 \end{matrix}$ entdeckt, eine aus Aether prächtig krystallisirende Substanz von explosiven Eigenschaften.[1]) Ueber die dahin gehörenden Untersuchungen wird an besonderem Orte noch einmal berichtet werden.

Tröpfelt man Diazoessigäther auf trocknes Silberoxyd bis dasselbe gut durchfeuchtet ist, so verpufft die Masse nach einigen Minuten von selbst sehr lebhaft unter Bildung eines dichten, weissen, stinkenden Nebels.

Jedenfalls kann im Diazoessigäther also das Methinwasserstoffatom durch Schwermetalle vertreten werden.

Diazoacetamid CHN_2CONH_2.

Darstellung. Diazoessigäther (am zweckmässigsten die Methylverbindung) wird mit der 8—10fachen Menge 25 procent. wässrigen Ammoniaks zusammengebracht und in einer starken, gut verschlossenen Flasche so lange bei Kellertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, bis Aether durch Schütteln mit der Lösung nicht mehr gelb gefärbt wird.

Die Umwandlung in das Amid ist erst nach einigen Monaten vollständig beendet. Die Gefässe zeigen, wenn die angewandten Verbindungen rein waren, beim Oeffnen nur geringen Druck.

Die goldgelbe Flüssigkeit wird von geringen Mengen ausgeschiedener schwer löslicher Substanz (Tri-Azoacetamid)

[1]) Privatmittheilung.

abfiltrirt und auf flachen Tellern über Aetzkali und Schwefelsäure, schliesslich unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit bei Zimmertemperatur verdunstet. Sie erstarrt vollständig in prächtigen, gelben Prismen oder Blättern, welche auf einer porösen Platte abgepresst und unter Hinterlassung geringer Mengen einer braunen schmierigen Substanz aus lauwarmem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich Diazoacetamid in grossen, goldgelben, durchsichtigen Prismen aus.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel CHN_2CONH_2. Die Substanz wurde zur Verbrennung in einem geräumigen Platinschiffchen mit fein vertheiltem Kupferoxyd gemischt.

0,1937 Grm. gaben 0,2007 Grm. CO_2 und 0,0639 Grm. H_2O; entspr. 0,05474 Grm. C und 0,007153 Grm. H.

0,1018 Grm. gaben bei 12° und 723 Mm. 43,9 Ccm. N; entspr. 0,04953 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf CHN_2CONH_2:		Gefunden:
$C_2 = 24$	28,23 % C	23,24 % C
$H_3 = 3$	3,53 „ H	3,69 „ H
$N_3 = 42$	49,41 „ N	48,67 „ N
$O = 16$	18,83 „ O	19,40 „ O
$M = 85$	100,00 %	100,00 %

Ferner wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der gasförmig entweichende Stickstoff der Diazogruppe bestimmt[1]) und in der Lösung der in Form von Chlorammonium zurückgebliebene Stickstoff als Platinsalmiak ermittelt.

0,08015 Grm. gaben, mit verdünntem HCl zersetzt, bei 13° und 723 Mm. 22,5 Ccm. N; entspr. 0,02527 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,08015 Grm. gaben, mit verdünntem HCl zersetzt, auf Zusatz von $PtCl_4$ nach dem Glühen des gebildeten Platinsalmiaks 0,0850 Grm. Pt; entspr. 0,01210 Grm. N.

Berechnet auf CHN_2CONH_2:		Gefunden:
Diazostickstoff	32,95 % N	31,54 % N
Amidstickstoff	16,47 „ N	15,10 „ N

Diazoacetamid krystallisirt aus Wasser in gelben durchsichtigen Tafeln oder derben Prismen, welche eine Länge

[1]) Ueber die Zersetzung der fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege siehe weiter unten.

von mehreren Zollen erreichen; aus Alkohol in goldgelben, blitzenden, wenig von 90° verschiedenen Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören.[1])

Von beiden Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In concentrirtem wässrigem Ammoniak löst es sich allmählich auf und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder unverändert aus. Diazoacetamid reagirt völlig neutral. Die Krystalle werden bei 112° plötzlich undurchsichtig und schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 114°. Durch rasches Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Geräusch.

Zweite Abtheilung.

Umwandlungsprodukte der Diazoessigsäure.

Die Diazoverbindungen der Fettsäuren sind ausserordentlich reactionsfähige Körper. Sie zeigen einerseits grosse Neigung, ihren Gehalt an Stickstoff abzuspalten und die dadurch an einem Kohlenstoffatom freiwerdenden beiden Affinitäten durch andere Radicale zu besetzen, andererseits aber besitzen sie auch die Fähigkeit, sich durch Umlagerung der Gruppe $\begin{matrix}-C\\ |\\ N\\ \diagdown\\ N\end{matrix}\diagup$ in die Gruppe $-\overset{|}{C}-N=N-$ zu polymerisiren (Bildung von Tri-Azoverbindungen). Die Abspaltung von Stickstoff geht aber auf zweierlei Art vor sich, indem entweder eines oder mehrere Moleküle Diazoverbindung sich an der Reaction betheiligen. Die beiden Stickstoffatome des zweiwerthigen Radicals $\left(C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}\right)''$, welches diese Körper enthalten, verhalten sich nämlich je nach den Umständen sehr verschieden. Einmal besitzen sie ausserordentliche Neigung, gemeinschaftlich mit einander auszutreten, dann aber zeigen sie auch wieder unverkennbares Bestreben, sich von einander zu entfernen, indem aus mehreren Molekülen eines Diazokörpers nur ein

[1]) Nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Prof. Dr. Groth in München.

Theil des Stickstoffs gasförmig abgespalten wird. Die erstere Art des Austritts von Stickstoff wird im Allgemeinen immer dann veranlasst, wenn fremde Körper — Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde u. s. w. — auf die Diazoverbindung einwirken. Die zweite Art der Stickstoffabspaltung dagegen bewirken die einzelnen Moleküle der Diazoverbindung unter sich selbst, ohne gleichzeitig stattfindenden Eingriff fremder Körper. Ganz scharf sind diese beiden Reactionen aber nur in sehr seltenen Fällen von einander geschieden, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigäther; gewöhnlich begleitet die zweite die erstere, wenn auch in sehr geringerem Masse, tritt aber reichlicher auf, wenn die Diazoverbindung von dem Körper, welchen man mit ihr zusammenbringt, nur schwierig angegriffen wird.

Nachstehende Gleichungen mögen diese sehr verschiedenen Vorgänge veranschaulichen.

I. $CHN_2CO_2 . R + H_2O = \underset{\text{Glycolsäureäther}}{CH_2(OH)CO_2 . R} + N_2.$

II. $4\,CHN_2CO_2 . R = \underset{\text{Azinbernsteinsäureäther}}{C_8H_4N_2O_8 . R_4} + 3N_2.$

I. $\begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Aepfelsäureäther.}}{\begin{matrix} CH(OH)CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix}} + N_2.$

II. $2\,\begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} = \underset{\text{Azinbernsteinsäureäther.}}{C_8H_4N_2O_8 . R_4} + N_2.$

Diazobernsteinsäureäther.

Die durch die Gleichungen II ausgedrückten Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen, welche auf einer partiellen Eliminirung von Stickstoff beruhen, führen zu Derivaten des Hydrazins und werden unter den letzteren besprochen werden. Zunächst sollen hier diejenigen Umwandlungen von Diazoverbindungen ins Auge gefasst werden, welche eine vollständige Ausscheidung des Stickstoffs zur Folge haben. Dieselben werfen helles Licht auf die Constitution der Diazofettsäureäther.

Es giebt nur wenig Körper, welche mit Diazoessigäther nicht durch anhaltendes Erhitzen unter Stickstoffentwicklung

in Reaction treten. Am heftigsten wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf fette Diazoverbindungen ein, am langsamsten Kohlenwasserstoffe, aber selbst diese werden schliesslich vollständig verändert. Schwefelsäure auf Diazoessigäther getropft, bewirkt eine heftige Detonation. Die übrigen Mineralsäuren greifen wie die Halogene die Verbindungen ebenfalls schon in der Kälte auf das heftigste an, völlige Entbindung des Stickstoffs unter starker Erwärmung veranlassend. Wasser, Alkohol und organische Säuren wirken erst in der Hitze, dann aber ebenfalls sehr intensiv ein.

Wenn Diazoessigsäure Stickstoff entwickelt, werden zwei Affinitäten am Methylkohlenstoff frei. Diese werden auf irgend eine Weise durch Reste der die Stickstoffabgabe bewirkenden Verbindung ersetzt, und zwar tritt vor allem das Bestreben hervor, eine dieser Affinitäten durch ein Wasserstoffatom zu befriedigen. Verbindungen, welche ein Hydroxyl oder Carboxyl enthalten, wirken deshalb besonders lebhaft auf Diazoessigäther ein. Das Wasserstoffatom befriedigt die eine der frei gewordenen Affinitäten, das Uebrigbleibende drängt sich als einwerthiges Radical an die Stelle der zweiten, noch freien Affinität. Wasser erzeugt so aus Diazoessigsäure Glycolsäure, Alkohol Aethylglycolsäure, Essigsäure Acetylglycolsäure, Hippursäure Hippurylglycolsäure, Phenol Phenylglycolsäure u. s. w. Aber auch schwieriger zu beschaffende Wasserstoffatome werden herbeigeholt, z. B. aus dem Amid des Anilins, aus der Aldehydgruppe der Aldehyde. Letztere geben mit Diazoessigäther Ketonsäuren, Benzaldehyd beispielsweise Benzoylessigsäure, indem eine der frei gewordenen Affinitäten der Essigsäure durch das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe, das andere durch Benzoyl ersetzt wird. Halogenwasserstoffsäuren werden natürlich ganz analog zur Befriedigung dieser Affinitäten verwandt. Sie erzeugen aus Diazofettsäuren die einfach halogenisirten Säuren, die Halogene selbst ersetzen in der Diazoverbindung zwei Atome Stickstoff durch zwei Atome Chlor, Brom u. s. w. So giebt Salzsäure Monochloressigsäure, Jod Dijodessigsäure u. s. w.; sogar Cyan tritt substituirend ein. Wirkt der Halogen-

wasserstoff in wässriger Lösung auf die Diazoverbindung, so wird meistens nur ein Theil in die einfach gechlorte Verbindung umgewandelt, indem durch den Einfluss des Wassers gleichzeitig Glycolsäure entsteht. Je stärker die Halogenwasserstoffsäure ist, um so weniger Glycolsäure wird gebildet. So wandelt concentrirte wässrige Salzsäure Diazoessigäther nahezu vollständig in Chloressigäther um, Fluorwasserstoff verhält sich dagegen wie eine sehr schwache Säure, indem er nur im wasserfreien Zustande substituirend einwirkt, in concentrirtester wässriger Lösung dagegen nur Glycolsäure, resp. Diglycolsäure erzeugt.

Körper, welche kein leicht disponibles Wasserstoffatom haben, wirken deshalb auch nur schwierig auf Diazoverbindungen ein, z. B. Ketone und Kohlenwasserstoffe, aber auch diese Verbindungen werden, wenn auch erst nach hartem Kampfe, mit dem zweiwerthigen Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ in Verbindung gebracht.

Die Zahl der Substitutionsprodukte von Fettsäuren und ihren Derivaten, welche man durch Einwirkung organischer und anorganischer Substanzen der verschiedensten Körperklassen auf die Diazoverbindungen erhalten kann, ist ausserordentlich gross. Auf andern Wegen schwierig zu erhaltende Verbindungen — ich erinnere nur an die unsymmetrische Dijodbernsteinsäure — werden mitttelst dieser Reaction leicht zugänglich, neue können, da stets zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sich an der Reaction betheiligen, in überraschender Reichhaltigkeit dargestellt werden.

Nachstehende Gleichungen mögen das hier Gesagte in übersichtlicher Weise veranschaulichen. Dieselben beziehen sich auf einige wenige wichtige Repräsentanten von Körperklassen, welche in Bezug auf ihre Einwirkung auf Diazoessigäther genauer studirt werden sind.

Diazoessigsäure

$$N_2CHCOOH + HO.H = \underset{\text{Glycolsäure}}{(OH)CH_2COOH} + N_2$$

$$2N_2CHCOOH + HO.H = O\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + 2N_2$$

Diglycolsäure

Diazoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_2H_5O.H = C_2H_5O.CH_2COOH + N_2$
Aethylglycolsäure

$N_2CHCOOH + CH_3COO.H = CH_3COO.CH_2COOH + N_2$
Acetylglycolsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NHCH_2COO.H = C_6H_5NHCH_2COO.CH_2COOH + N_2$
Hippursäure — Hippurylglycolsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_6H_2(NO_2)_3O.CH_2COOH$[1] $+ N_2$
Pikrinsäure — Trinitrophenylglycolsäure

$N_2CHCOOH + Cl.H = Cl.CH_2COOH + N_2$
Chloressigsäure

$N_2CHCOOH + Cl.Cl = ClCHClCOOH + N_2$
Dichloressigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NH.H = C_6H_5NH.CH_2COOH + N_2$
Anilidoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5CO.H = C_6H_5CO.CH_2COOH + N_2$
Benzoylessigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2COOH + N_2$
(Pseudo) Phenylessigsäure

etc. etc.

Bestimmung des Stickstoffs in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege.

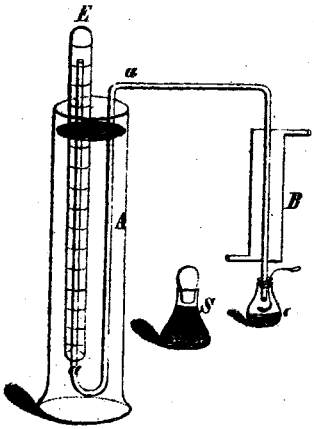
Viele der angedeuteten Reactionen verlaufen derart quantitativ, dass man den Stickstoffgehalt der fetten Diazoverbindungen durch Zersetzung mittelst einer dieser Substanzen leicht und annähernd genau bestimmen kann.

Die in Aether, Benzol oder ähnlichen Mitteln löslichen Verbindungen lassen sich durch eine Auflösung von Jod in einem indifferenten Medium von bekanntem Gehalt titriren, indem, sobald kein Stickstoff mehr gegen Jod ausgetauscht wird, die citronengelbe Färbung scharf in Roth umschlägt. Am meisten empfiehlt sich jedoch, den Stickstoffgehalt der Diazoverbindung durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure volumetrisch zu bestimmen und zwar am besten in der Weise, dass man das durch den abgeschiedenen Stickstoff verdrängte Gasvolumen direct misst. Die Zersetzung in

[1]) Von E. Buchner kürzlich dargestellt. Privatmittheilung.

einem Gefäss vorzunehmen, in welchem man vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat, empfiehlt sich, trotz der grösseren Genauigkeit der Methode an sich, der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Diazofettsäureäther halber wenig.

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Cylinder *A* ist ein U-förmig gebogenes, dünnes Capillarrohr *a* in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Ueber den einen Schenkel wird ein Eudiometerrohr *E* gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler *B* verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen *c* mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann. Dieses Kölbchen wird etwa zur Hälfte mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0,2 Grm.) in dem kleinen Fläschchen *S* mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Capillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolum und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden. Sobald die Zersetzung beendet ist, was nach wenigen Minuten der Fall zu sein pflegt, lässt man vollständig erkalten, schiebt das Eudiometer so weit in die Höhe, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt und liest nun das vergrösserte



Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen ab, unter welchen das Anfangsvolumen gestanden hat. Die Differenz der beiden Volumina entspricht dem ausgetriebenen Volum des Stickgases, woraus der Stickstoffgehalt der Substanz in der gewöhnlichen Weise berechnet wird.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so wendet man als Zersetzungsmittel verdünnte Salzsäure an und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ebenfalls ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig neben einander bestimmen.

An Stelle von Salzsäure oder Schwefelsäure sind andere Mittel, Wasser, Eisessig, Anilin, Xylol u. s. w. ebenfalls verwendbar, vorausgesetzt, dass man einen sehr grossen Ueberschuss dieser Verbindung zusetzt. Nur in diesem Falle, wenn sich die Menge der Diazoverbindung zu derjenigen des sie zersetzenden Körpers geradezu wie $1 : \infty$ verhält, wird der Stickstoff auch durch Verbindungen, welche in äquivalenten Mengen nur sehr schwierig mit Diazoessigäther in Reaction treten, wie z. B. durch Xylol, vollständig abgespalten.

Die nachstehende Tabelle lässt deutlich erkennen, dass für diese Art von Stickstoffbestimmungen unter der genannten Bedingung die Natur des die Diazoverbindung zersetzenden Körpers gleichgiltig ist. Man ersieht ferner aus ihr, dass man auf diesem Wege niemals zu dem vollen Werth des Stickstoffgehalts gelangt, wie ihn die Verbrennung ergiebt. Die Differenz zwischen dem wahren Stickstoffgehalt der Verbindungen und dem gefundenen beträgt selten weniger als $^1/_2\,\%$, aber auch nicht mehr als $1^1/_2\,\%$, so dass diese Methode trotz ihrer absoluten Ungenauigkeit der grossen Einfachheit und Schnelligkeit halber, mit welcher sie ausgeführt werden kann, besonders für die Prüfung der Reinheit von flüchtigen Diazoverbindungen doch von bedeutendem Werthe ist, da sie sehr gleichmässige Resultate liefert. Ergiebt eine nach der beschriebenen Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gegen $1\,\%$ weniger Stickstoff, als die

Berechnung verlangt, so darf man von der Reinheit der untersuchten Substanz überzeugt sein. Das Deficit findet einerseits in der Ungenauigkeit der Methode mit ihren mannigfachen Fehlerquellen, andererseits aber nicht zum Mindesten in dem Umstande genügende Erklärung, dass alle Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen durch fremde Substanzen stets in geringem Maasse von einer schon früher erwähnten, secundären Reaction begleitet werden, durch welche unter nur partieller Abgabe von Stickstoff eine Substanz, die „Azinbernsteinsäure" gebildet wird, welche selbst noch Stickstoff in einer Form enthält, in welcher dieser durch Kochen mit Säuren oder Wasser nicht mehr als Gas ausgeschieden werden kann.

Qualitative Untersuchung des Gases.

In einem sehr kleinen Entbindungsfläschchen wurden 8 Grm. reinen Diazoessigsäureäthyläthers durch Zutropfen von verdünnter reiner Schwefelsäure ($1\,SO_4H_2 : 20$ aq.) allmählich unter Abkühlung des Gefässes zersetzt, das Gas, nachdem mehr als 1 Liter entwickelt worden war, in Röhren über Quecksilber aufgefangen und auf Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und namentlich auf Oxydationsstufen des Stickstoffs in der üblichen Weise geprüft. Die sämmtlich negativ ausfallenden Resultate ergaben die Anwesenheit von reinem Stickstoff.

In gleicher Weise wurde das bei der Umwandlung von Diazoessigäther in Azinbernsteinsäureäther (siehe später) durch Erhitzen auf 110° noch der Gleichung

$$4\,CHN_2CO_2 . R = C_8H_4N_2O_8 . R_4 + 3\,N_2$$

entweichende Gas untersucht und ebenfalls als reiner Stickstoff erkannt.

Quantitative Versuche.

Diazoessigsäuremethyläther. $CHN_2CO_2 . CH_3$.

1. 0,1442 Grm. gaben bei 24° u. 716 Mm. 36,2 Ccm. N; entspr. 0,03819 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1273 Grm. gaben bei 21° u. 715 Mm. 32,8 Ccm. N; entspr. 0,03505 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,1367 Grm. gaben bei 19° u. 722 Mm. 33,2 Ccm. N; entspr. 0,03621 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

4. 0,1178 Grm. gaben bei 17° u. 722 Mm. 28,9 Ccm. N; entspr. 0,03184 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

5. 0,1138 Grm. gaben bei 20° u. 722 Mm. 28,3 Ccm. N; entspr. 0,03072 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

6. 0,1272 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 32,2 Ccm. N; entspr. 0,03501 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

7. 0,1552 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 39,3 Ccm. N; entspr. 0,04273 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

8. 0,2026 Grm. gaben bei 20° u. 719 Mm. 51,6 Ccm. N; entspr. 0,05575 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

9. 0,2375 Grm. gaben bei 12,5° u. 726 Mm. 56,2 Ccm. N; entspr. 0,06324 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoessigsäureäthyläther. $CHN_2CO_2\ C_2H_5$.

1. 0,1904 Grm. gaben bei 21° u. 722 Mm. 39,7 Ccm. N; entspr. 0,04287 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,2152 Grm. gaben bei 24° u. 719 Mm. 46,7 Ccm. N; entspr. 0,04946 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,1819 Grm. gaben bei 20° u. 719 Mm. 37,3 Ccm. N; entspr. 0,04030 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

4. 0,1669 Grm. gaben bei 18° u. 718 Mm. 35,8 Ccm. N; entspr. 0,03879 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

5. 0,2005 Grm. gaben bei 15° u. 710 Mm. 41,0 Ccm. N; entspr. 0,04878 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

6. 0,1775 Grm. gaben bei 16° u. 717 Mm. 35,8 Ccm. N; entspr. 0,03988 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

7. 0,2178 Grm. gaben bei 13° u. 727 Mm. 44,0 Ccm. N; entspr. 0,04973 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoessigsäureamyläther. $CHN_2CO_2.C_5H_{11}$.

1. 0,1787 Grm. gaben bei 19° u. 722 Mm. 27,5 Ccm. N; entspr. 0,0300 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1911 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 30,7 Ccm. N; entspr. 0,03337 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoacetamid. $CHN_2CO.NH_2$.

1. 0,0815 Grm. gaben bei 13° u. 723 Mm. 22,5 Ccm. N; entspr. 0,02527 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Zusammenstellung der Analysen.

Zersetzungsmittel	$CHN_2CO_2.CH_3$		$CHN_2CO_2.C_2H_5$		$CHN_2CO_2.C_5H_{11}$		$CHN_2CO.NH_2$	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
SO_4H_2 sehr verdünnt	8. 27,49 N 9. 26,63 N	28,00 N	3. 22,13 N 2. 22,98 N 4. 23,24 N 5. 22,88 N	24,57 N	2. 17,47 N	17,95 N	—	—
$SO_4H_2 + 100$ aq.	7. 27,50 N	28,00 N	6. 22,47 N 7. 22,83 N	24,57 N	—	—	—	—
$SO_4H_2 + 5$ aq.	1. 26,50 N	28,00 N	–	—	—	—	—	—
HCl concentr.	3. 26,50 N	28,00 N	—	—	—	—	1. 31,54 N	32,95 N
Eisessig	2. 27,53 N	28,00 N	1. 22,51 N	24,57 N	1. 16,81 N	17,95 N	—	—
abs. Alkohol	4. 27,06 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—
Xylol	5. 27,00 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—
Anilin	6. 27,47 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—

Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mittelst Jod.

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2.R + J_2 = CHJ_2CO_2.R + N_2.$$

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Aether gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoessigäther in Aether aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Roth umschlägt. Man erwärmt gegen das Ende der Reaction die zu titrirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag lässt sich scharf erkennen. Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

1. 2,0230 Grm. Diazoessigsäureäthyläther verbrauchten 4,4618 Grm. J; entspr. einer Menge von 0,3991 Grm. N.

2. 2,4385 Grm. Diazoessigsäureäthyläther verbrauchten 5,3475 Grm, J; entspr. einer Menge von 0,5919 Grm. N.

Ber. auf $CHN_2CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
24,57 % N	1. 24,41 % N
—	2. 24,28 „ N

Um den Gehalt von Diazostickstoff im Diazoacetamid zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge der Verbindung in einem Bechergläschen von bekanntem Gewicht in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rothfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wurde der geringe Ueberschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt, und der homogene, schön krystallisirende Rückstand gewogen.

0.2312 Grm. Diazoacetamid gaben nach dem Ersatz des Stickstoffs durch Jod 0,8272 Grm. Substanz (Dijodacetamid); entspr. einem Verbrauch von 0,6750 Grm. Jod oder einer Abgabe von 0,7471 Grm. N.

Diazostickstoff, ber. auf CHN_2CONH_2:	Gefunden:
32,95 % N	32,31 % N.

Dieses Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung durch Titriren mit Jod zu ermitteln, lässt sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung, z. B. durch Glycolsäureäther, tritt der Farbenumschlag von Gelb in Roth viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.

Diazoessigäther und Wasser.[1])

Reines Wasser greift bei Zimmertemperatur Diazoessigäther nicht an. Beim Kochen damit wird Stickstoff langsam abgespalten, der grösste Theil verflüchtigt sich unzersetzt mit den Dämpfen. Durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser am Rückflusskühler wird die Verbindung quantitativ nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2R + H_2O = CH_2OHCO_2.R + N_2$$

in Glycolsäureäther übergeführt, welcher rasch zu Glycolsäure verseift wird.

[1]) Curtius: Ber. 16, 2230.

Die klare, farblose Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Barytwasser behandelt und nach dem Entfernen von überschüssigem Baryum durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeengt. Ueber Schwefelsäure scheidet sich wasserfreier glycolsaurer Baryt in kleinen, harten, glänzenden Kryställchen aus. Dieselben wurden über Schwefelsäure und hierauf bei 120° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_2OHCO_2 \\ CH_2OHCO_2 \end{matrix}\!\!>\!Ba$.

1. 1,0032 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,8080 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,4750 Grm. Ba.

2. 0,2959 Grm., bei 120° getrocknet, gaben mit CuO verbrannt (0,1370 Grm. CO_2 als Gas und 0,04536 Grm. CO_2 an Ba gebunden) 0,18236 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. H_2O; entsprechend 0,04973 Grm. C und 0,006569 Grm. H.

Ber. auf $C_4H_6O_6Ba$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	16,72 % C	16,81 % C
$H_6 = 5$	2,09 „ H	2,22 „ H
$O_6 = 96$	33,46 „ O	33,61 „ O
$Ba = 137$	47,73 „ Ba	47,36 „ Ba
$M = 287$	100,00 %	100,00 %

Diazoessigäther und Alkohol.[1])

Diazoessigäther und Alkohol wirken in der Wärme nach der Gleichung

$$CHN_2CO_2 . R + C_2H_5OH = CH_2(OC_2H_5)CO_2 . R + N_2$$

sehr heftig unter Bildung von Aethylglycolsäureäther auf einander ein. Die Reaction verläuft also in normaler Weise, ganz analog der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigsäure, während für die Reihe der aromatischen Verbindungen sich als Regel aufgestellt findet, dass bei der Zersetzung durch Alkohol z. B. nicht der Aether eines Phenols, sondern der entsprechende Kohlenwasserstoff neben Aldehyd gebildet wird. Dass indessen auch bei aromatischen Diazoverbindungen die Zersetzung mittelst Alkohol sehr

[1]) Curtius: Ber. **16**, 2230.

häufig, vermuthlich sogar immer, wenigstens partiell in dem Sinne wie bei fetten Diazoverbindungen vor sich geht, ist in neuester Zeit mehrfach beobachtet worden.[1]) Trägt man trockenes Diazobenzolsulfat in siedenden absoluten Alkohol ein, so erhält man, wie ich gefunden habe, ein Produkt, von welchem $^2/_3$ aus Benzol, $^1/_3$ aus Phenetol besteht. Andererseits habe ich bemerkt, dass ungereinigter Diazoessigäther durch Kochen mit Alkohol deutlich Aldehydgeruch entwickelt, woraus man schliessen darf, dass die Reaction also auch in diesem Falle, wenn auch nur in geringem Maasse, im Sinne der Gleichung

$$CHN_2CO_2 . R + C_2H_5OH = CH_3CO_2 . R + CH_3COH + N_2$$

verläuft. Ich habe diesen Versuch später nicht wieder mit reinem Material wiederholt.

Roher Diazoessigsäureäthyläther wurde mit viel absolutem Alkohol am Rückflusskühler langsam erwärmt, worauf eine stürmische Gasentwicklung eintrat, welche nur durch sofortiges Kühlen mit Wasser temperirt werden konnte. Hierauf wurde die Flüssigkeit in dem Wasserbade solange gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich, und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols ging fast die ganze Menge unter 712 Mm. Barometerdruck bei 154°—155° über, während etwas Azinbernsteinsäureäther zurückblieb, durch welchen das Rohprodukt von Anfang an verunreinigt war. Die erhaltene Flüssigkeit ist Aethylglycolsäureäthyläther $CH_2(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, desssen Siedepunkt nach Schreiner[1]) i. D. unter 760 Mm. Druck bei 158,4° liegt.

0,2425 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4835 Grm. CO_2 und 0,2016 Grm. H_2O; entsprechend 0,1318 Grm. C und 0,0224 Grm. H.

	Ber. auf $C_6H_{12}O_3$:		Gefunden:
C_6 = 72	54,54 %	C	54,37 % C
H_{12} = 12	9,09 „	H	9,24 „ H
O_3 = 48	36,39 „	O	36,39 „ O
M = 132	100,00 %		100,00 %

[1]) Z. B. Haller: Ber. 17, 1887; A. W. Hofmann: das. 1917, wo sich auch vereinzelte ältere Beobachtungen citirt finden u. a.

[2]) Schreiner: Ann. Chem. 197, 21.

Diazoessigäther und organische Säuren.[1])

Analog der Einwirkung von Wasser und Alkohol vereinigen sich organische Säuren mit dem Essigsäurerest der Diazoessigsäure unter Entbindung von Stickstoff zu acidilirten Glycolsäuren, indem der Hydroxylwasserstoff der Glycolsäure durch das beliebig complicirte Radical der in Anwendung gebrachten Säure ersetzt wird.[2])

Die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigäther vollzieht sich erst in der Wärme, dann aber mit explosionsartiger Heftigkeit. Es empfiehlt sich daher, die Körper bei Gegenwart von etwas Toluol so lange zu kochen, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird. Das Produkt wird in Aether gelöst, mit kohlensaurem Natron sorgfältig neutralisirt, mit Wasser gewaschen und je nach der Natur der erhaltenen Substanz entweder durch Destillation, oder durch Verdunsten der Lösung und Krystallisirenlassen gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis zu 80 % der Theorie.

Diazoessigäther und Essigsäure. — Eisessig greift in der Kälte Diazoessigäther nicht an. Durch Erhitzen vereinigen sich die Körper äusserst heftig zu Acetylglycolsäureäther.

$$CHN_2CO_2.C_2H_5 + CH_3COOH = CH_2(OCH_3CO)CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

Die Verbindung destillirte unter 760 Mm. Druck zwischen 175° und 177° über, während der Siedepunkt unter 760 Mm. Druck bei 179° angegeben ist.[3]) Acetylglycolsäureäthyläther löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge auf und reagirt nicht auf Lackmuspapier.

0,2213 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3982 Grm. CO_2 und 0,1397 Grm. H_2O; entsprechend 0,1086 Grm. C und 0,01551 Grm. H.

---

[1]) Curtius: Ber. 17, 955.

[2]) An und für sich sind hier zwei verschiedene Arten von Substitution denkbar. Vergl. darüber: Curtius, „Diazoverbindungen der Fettreihe" München 1886 S. 58 u. 59.

[3]) Heintz: Ann. Chem. 133, 325; Gal: das. 142, 370.

Ber. auf $C_6H_{10}O_4$:		Gefunden:
$C_6 = 72$	49,30 % C	49,07 % C
$H_{10} = 10$	6,85 „ H	7,01 „ H
$O_4 = 64$	43,85 „ O	43,92 „ O
$M = 146$	100,00 %	100,00 %

Diazoessigäther und Benzoësäure. — 1 Mol. geschmolzene Benzoësäure und 1 Mol. Diazoessigsäureäthyläther wurden mit einander erhitzt, bis Stickstoffentwicklung begann, worauf die flüssige Masse in kurzer Zeit in überaus heftiges Sieden gerieth. Die Reaction wurde schliesslich durch Erwärmen zu Ende geführt und das mit Soda gereinigte Produkt der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging unter 708 Mm. Druck bei 277°—279° nahezu vollständig über. Der Körper ist Benzoylglycolsäureäthyläther, welcher nach Andrejew[1]) corrigirt zwischen 286,4° und 288,4° siedet. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5+C_6H_5COOH=CH_2(OC_6H_5CO)CO_2C_2H_5+N_2.$$

0,3218 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,7488 Grm. CO_2 und 0,1698 Grm. H_2O; entsprechend 0,2039 Grm. C und 0,01887 Grm. H.

Ber. auf $C_{11}H_{12}O_4$:		Gefunden:
$C_{11} = 132$	63,46 %	63,37 % C
$H_{12} = 12$	5,77 „	5,86 „ H
$O_4 = 64$	30,77 „	30,77 „ O
$M = 208$	100,00 %	100,00 %

Diazoessigäther und Hippursäure. — Gelegentlich früherer Studien über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycinsilber[2]) habe ich eine Säure beschrieben, welche in ähnlicher Beziehung zum Glycocoll steht wie die Hippursäure, die Hippurylamidoessigsäure

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NHCH_2COOH.$$

Wie man aus Benzoylglycocoll durch die Einwirkung von salpetriger Säure oder durch Chlor in alkalischer Lösung Benzoylglycolsäure erhält, musste jene Säure mit denselben Agentien behandelt Hippurylglycolsäure geben, das heisst

[1]) Andrejew: Ann. Chem. **133**, 284.
[2]) Curtius: Dies. Journ. [2] **26**, 175.

Glycolsäure, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch den Hippursäurerest $C_6H_5CONHCH_2CO$ substituirt ist. Die Versuche scheiterten damals, weil die complicirt zusammengesetzte Verbindung vollständig zersetzt wurde. Den Aether der erwarteten Säure erhält man nun leicht durch Einwirkung von Hippursäure auf Diazoessigäther nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5CONHCH_2COOH = CH_2(OC_6H_5CONHCH_2CO)CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Gleiche Moleküle Diazoessigäther und Hippursäure wirken sehr lebhaft durch Erhitzen auf einander ein. Das restirende rothe Oel, durch Soda von überschüssiger Säure befreit, erstarrt über Schwefelsäure in concentrisch gruppirten Krystallbüscheln, welche auf dem Thonteller abgepresst und aus Aether mehrmals umkrystallisirt werden. Der Körper destillirt nicht unzersetzt. Ein Theil des Destillates erstarrte zu einem neutral reagirenden, in farblosen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 172°; derselbe wurde nicht näher untersucht.

Hippurylglycolsäureäthyläther

$$C_6H_5CONHCH_2CO.OCH_2CO_2C_2H_5$$

krystallisirt aus Weingeist in farblosen, zolllangen, stark lichtbrechenden, vorn zugeschärften Prismen, aus Benzol in kleinen Täfelchen, aus Aether in zarten Nadelbüscheln. Er schmilzt bei 72° unzersetzt. In Benzol, Alkohol und Chloroform ist er sehr leicht löslich, in kaltem Aether dagegen schwer. In kaltem Wasser ist er unlöslich, von heissem wird er nur wenig aufgenommen. Durch Kochen damit wird er nicht verändert; die Lösung reagirte nach wie vor neutral. Beim Erwärmen riecht er geraniumartig. Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung vollkommen.

0,3008 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 719 Mm. 14,2 Ccm. N; entspr. 0,01608 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,2436 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5236 Grm. CO_2 und 0,1251 Grm. H_2O; entspr. 0,1428 Grm. C und 0,0139 Grm. H.

Ber. auf $C_{13}H_{15}NO_5$:			Gefunden:	
C_{13} = 156	58,87 %	C	58,61 %	C
H_{15} = 15	5,66 „	H	5,70 „	H
N = 14	5,28 „	N	5,35 „	N
O_5 = 80	30,19 „	O	30,34 „	O
M = 265	100,00 %		100,00 %	

Diazoessigäther und Halogenwasserstoffsäuren.

Diazoessigäther bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte unter starker Erwärmung und explosionsartiger Abgabe des Stickstoffs die einfach halogenisirten Fettsäureäther, indem das Wasserstoffatom des Halogenwasserstoffs die eine, das Halogenatom die andere freiwerdende Affinität des Essigsäurerestes sättigt.

Diazoessigsäureäther und Chlorwasserstoff.[1]) Diazoessigäther und concentrirte Salzsäure verpuffen lebhaft. Es entsteht fast ausschliesslich Chloressigäther, daneben wenig Glycolsäureäther. Je verdünnter die Säure ist, um so mehr Glycolsäureäther bildet sich.

Diazoessigäther geht quantitativ in Chloressigäther über, wenn man die in 3—4 Vol. absolutem Aether gelöste Diazoverbindung mit Salzsäuregas behandelt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Man schüttelt mit einigen Tropfen Sodalösung, trocknet und rectificirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging nahezu die ganze Flüssigkeitsmenge bei 143° über.

0,2175 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,3108 Grm. CO_2 und 0,1149 Grm. H_2O; entspr. 0,08479 Grm. C und 0,01276 Grm. H.

0,2163 Grm. gaben nach Carius 0,2511 Grm. AgCl: entspr. 0,06212 Grm. Cl.

Ber. auf $C_4H_7ClO_2$:			Gefunden:
C_4 = 48	39,18 %	C	38,96 % C
H_7 = 7	5,71 „	H	5,87 „ H
Cl = 35,5	28,99 „	Cl	28,71 „ Cl
O_2 = 32	26,12 „	O	26,46 „ O
M = 122,5	100,00 %		100,00 %

Der mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak überschichtete Aether erstarrte nach $1^1/_2$ Tagen zu prachtvollen weissen Krystallprismen, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 120° schmolzen. Chloracetamid schmilzt nach Menschutkin und Jermolajew[2]) bei 119,5°.

[1]) Curtius: Ber. 16, 2230.

[2]) Menschutkin u. Jermolajew: Z. Chem. 1871, S. 5.

0.3108 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 24° und 716 Mm. 43,7 Ccm. N; entspr. 0,04610 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $CH_2ClCONH_2$:		Gefunden:
N = 14	14,97 % N	14,84 % N.

Diazoessigäther und Bromwasserstoff. Man sättigt Diazoessigsäureäthyläther, welcher in 3—4 Vol. Chloroform gelöst ist, bis zur Entfärbung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Der zwischen 140° und 144° bei der Rectification übergehende Monobromessigäther wurde mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak 48 Stunden stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt war. Dieselben wurden vorsichtig aus Weingeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 167°—168° (Nach Kessel[1]) schmilzt Bromacetamid bei 165°.)

0,2476 Grm. gaben bei 18° u. 726 Mm. 23,3 Ccm. N; entspr. 0,02568 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $CH_2BrCONH_2$:		Gefunden:
N = 14	10,14 % N	10,37 % N.

Diazoessigäther und Fluorwasserstoff.[2]) — Die Untersuchungen über die Bildung von Fluoressigsäureäther, welchen man durch trockenes Fluorwasserstoffgas aus Diazoessigäther nach Analogie des Vorhergehenden zweifellos erhalten kann, sind noch nicht abgeschlossen. Man erhält sehr verschiedene Resultate, je nachdem man wässrige oder gasförmige Flusssäure anwendet, und mittelst wässriger concentrirter Flusssäure erhält man wieder sehr verschiedene Verbindungen, je nachdem man die Diazoverbindung in die Flusssäure einträgt oder umgekehrt.

Diazoessigäther und wässriger Fluorwasserstoff. Während ziemlich verdünnte Salzsäure und Diazoessigäther neben Glycolsäureäther noch eine beträchtliche Menge Chloressigsäure liefert, kann man auch mittelst der stärksten wässrigen Flusssäure keine Spur eines fluorhaltigen Essigäthers erzeugen. Fluorwasserstoff verhält sich also der Essigsäure gegenüber wie eine sehr schwache Säure.

---

[1]) Kessel: Ber. 11, 2115.

[2]) Curtius: das. 17, 955.

1. Tropft man wässrige concentrirte Fluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Diazoessigsäureäthyläther in wenig Aether, so entfärbt sich unter explosionsartigem Entweichen des Stickstoffs und unter starker Erwärmung die Flüssigkeit vollkommen. Setzt man zu dieser Lösung unter Kühlung weiter Diazoessigäther, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit im Stande ist, noch eine Menge Diazoverbindung vollständig zu zersetzen. 5 Grm. Diazoessigäther wurden genau bis zur Entfärbung mit Flusssäure neutralisirt, worauf noch ungefähr 10 Grm. Diazoessigäther unter Zersetzung und Entfärbung hinzugefügt werden konnten, ehe ein Gleichgewichtszustand eintrat. Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf der Destillation unterworfen. Schon bei sehr niedriger Temperatur entwichen Ströme fluorhaltigen Gases; zwischen 150° und 160° (rectificirt 155°—156°) destillirte eine sehr geringe Menge eines stickstoff- und fluorfreien Aethers, worauf das Quecksilber rasch bis 240° stieg, bei welcher Temperatur bis gegen 250° die ganze Flüssigkeitsmenge überging.

Dieser Körper, welcher bei 710 Mm. zwischen 243° und 245° unzersetzt siedet, hat die Zusammensetzung des Diglycolsäureäthyläthers $O\begin{matrix}\diagup CH_2CO_2C_2H_5\\ \diagdown CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Er ist farblos, chlor-, fluor- und stickstofffrei, beträchtlich schwerer als Wasser, von welchem er in der Kälte kaum aufgenommen wird, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen etwas gewürzhaften Geruch und wird durch Alkalien leicht verseift.

1. 0,2286 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4231 Grm. CO_2 u. 0,1542 Grm. H_2O; entspr. 0,1151 Grm. C u. 01713 Grm. H.

2. 0,2444 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4500 Grm. CO_2 u. 0,1571 Grm. H_2O; entspr. 0,1228 Grm. C u. 0,01746 Grm. H.

3. 0,2308 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1484 Grm. H_2O; entspr. 0,01649 Grm. H.

Ber. auf $C_8H_{12}O_5$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_8 = 96	50,49 % C	50,48 % C	50,61 % C	—
H_{12} = 12	7,34 „ H	7,57 „ H	7,14 „ H	7,17 % H
O_5 = 60	42,17 „ O	41,95 „ O	42,25 „ O	—
M = 168	100,00 %	100,00 %	100,00 %	—

Diglycolsäureäthyläther siedet nach Heintz[1]) bei 240° unter einiger Zersetzung. Der von mir erhaltene Aether gab weder vor noch nach dem Destilliren mit alkoholischem Ammoniak eine Rothfärbung, welche Eigenschaft nach Heintz für den Diglycolsäureäther charakterisch sein soll.

2. Tropft man dagegen Diazoessigäther in verdünnte wässrige Flusssäure ein, so erscheint die Einwirkung viel schneller, als in dem eben beschriebenen, umgekehrten Falle beendet. Das Produkt liefert mit Aether extrahirt bei der Destillation keine Spur des bei 243°—245° siedenden Oeles, sondern lediglich den bei 154°—156° siedenden Aether, welcher durch Eintragen der Säure in die Diazoverbindung nur in Spuren entsteht. Dieser Körper ist nach der Analyse Glycolsäureäthyläther, welcher i. D. unter 760 Mm. Druck bei 160° siedet.[2]) Er enthielt noch Spuren von Chlor, welche aus der verunreinigten Flusssäure herstammen.

0,3107 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5222 Grm. CO_2 und 0,2092 Grm. H_2O; entspr. 0,1424 Grm. C und 0,02325 Grm. H.

Ber. auf $C_4H_8O_3$:			Gefunden:
C_4 = 48	46,15 %	C	45,82 % C
H_8 = 8	7,70 „	H	7,48 „ H
O_3 = 48	46,15 „	O	46,70 „ O
M = 104	100,00 %		100,00 %

Diazoessigäther und gasförmiger Fluorwasserstoff. Als das in einer mit aufrechtgestelltem langem Kühler von Platin durch Erhitzen von Kaliumbifluorat bereitete trockene Gas in Diazoessigäther, welcher mit wenig Aether verdünnt war, eingeleitet wurde, entfärbte sich die Lösung nach einiger Zeit unter heftigem Aufschäumen von Stickstoff vollkommen. Der Fluorwasserstoff wurde fast vollständig absorbirt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt weder den bei 154°—156°, noch den zwischen 243° und 245° siedenden Aether, sondern ging vollständig zwischen 100° und 120° als stechend riechender, leicht beweglicher Körper über, welcher reichlich Fluor enthielt. Obwohl ich diese interessante Verbindung nicht näher habe untersuchen können,

[1]) Heintz: Ann. Chem. 144, 92 u. 147, 200.

[2]) Schreiner: Ann. Chem. 197, 5.

glaube ich mit Sicherheit behaupten zu dürfen, dass dieselbe der gesuchte Fluoressigäther ist. Bei einem Versuch, denselben zu verseifen, ging leider die ganze Menge verloren.

Die Reaction zwischen Fluorwasserstoff und Diazoessigäther verläuft also, je nachdem das Gas in trockenem Zustande auf die Verbindung einwirkt, oder viel oder wenig Wasser dabei zugegen ist, sehr verschieden.

I. $2CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = O(CH_2CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2 + FlH.$
Diglycolsäureäther

II. $CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = CH_2(OH)CO_2C_2H_5 + N_2 + FlH.$
Glycolsäureäther

III. $CHN_2CO_2C_2H_5 + FlH = CH_2FlCO_2C_2H_5 + N_2.$
Fluoressigäther

Diazoessigäther und Halogene.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod vereinigen sich äusserst lebhaft unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigäther, indem an Stelle von 2 Atomen Stickstoff 2 Atome des Halogens treten. Die Reactionen verlaufen sehr glatt. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Jod. Schon oben wurde ausgeführt, dass man den Stickstoffgehalt des Diazoessigäthers durch Jod titrimetrisch ermitteln kann.

$$\underset{\text{Diazoessigäther}}{CHN_2CO_2R} + J_2 = \underset{\text{Dijodessigäther}}{CHJ_2CO_2R} + N_2.$$

Diazoessigäther, Diazoacetamid und Jod.[1]) Durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazoessigäther erhält man Dijodessigsäureäthyläther

$$CHJ_2CO_2C_2H_5.$$

Das Produkt wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und in ätherische Lösung über Baryumoxyd getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit zurück, welche sich beim Destilliren unter Ausstossen von dichten Joddämpfen zersetzt. Dijodessigsäureäthyläther[2]) ist mit Wasserdämpfen

[1]) Curtius: Ber. 18, 1285.

[2]) Von Perkin u. Duppa: Ann. Chem. 117, 311, zuerst aus Dibromessigäther und Jodkalium dargestellt.

unzersetzt flüchtig, reagirt neutral und färbt sich an der Luft rasch roth. Ueberschichtet man das Oel mit 2 Vol. concentrirtem wässrigem Ammoniak, so erstarrt dasselbe bereits nach 24 Stunden zu einer harten, krystallinischen Masse. Krystallisirt man diese aus kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Thierkohle um, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei sehr langsamer Abkühlung das Dijodacetamid in glänzenden Prismen ausscheidet, welche eine Länge von einem Centimeter erreichen. Dieselben sind weiss mit einem Stich ins Grüne, verändern aber beim Aufbewahren am Licht ihre Farbe nicht weiter.

0,0686 Grm. gaben 0,1034 Grm. AgJ; entspr. 0,05588 Grm. J.

0,3474 Grm. gaben mit chromsaurem Blei und Silber verbrannt bei 10° u. 721 Mm. 13,9 Ccm. N; entspr. 0,01578 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_2H_3NOJ_2$:		Gefunden:
$J_2 = 254$	81,66 % J	84,45 % J
N = 14	4,50 „ N	4,54 „ N

Durch rasches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man Dijodacetamid als grünlich gefärbtes, sandiges Pulver. Aus einer Jodtinktur scheidet sich der Körper in längeren Nadeln aus. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als scharfbegrenzte schmale Leisten, welche senkrecht zu ihrer Länge spaltbar sind, aber an den schmalen Enden auch häufig schiefwinklige natürliche Begrenzungslinien zeigen. Zwischen gekreuzten Nicols erweisen sie sich als lebhaft anisotrop und zwar sind sie optisch einaxig. Die meisten Stücke löschen parallel, resp. senkrecht zu der Länge der Kanten aus. Hie und da finden sich aber auch Auslöschungschiefen, welche meistens sehr gering sind. Die Krystalle gehören also wahrscheinlich, wie das Diazoacetamid, dem monosymmetrischen System an.

Dijodacetamid wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 170° gelb, zwischen 185° und 190° sublimirt ein Theil, wie es scheint, unzersetzt mit gelber Farbe. Bei 198° wird der Körper unter Dunkelfärbung weich und schmilzt zwischen 201° und 202°[1]) unter völliger Zersetzung, dichte Joddämpfe

[1]) Dijodacetamid zeigt diesen Schmelzpunkt nur scharf, wenn man dasselbe rasch bis auf die angegebene Temperatur erhitzt.

ausstossend. Dijodacetamid zeichnet sich neben seiner Schwerlöslichkeit durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht wahrnehmbar angegriffen. Von heisser concentrirter Kalilauge wird es nur schwierig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; ein Platinsalz, welches durch Eindunsten einer Lösung von Dijodacetamid in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhalten wurde, schied beim Umkrystallisiren wieder unverändertes Dijodacetamid aus.

Durch anhaltendes Kochen von Dijodacetamid mit Wasser werden geringe Mengen eines in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Körpers erhalten, welcher bei 160° gelb wird und bei 168° unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe ist in Alkalien schwer löslich und entwickelt mit concentrirter Kalilauge erst in der Wärme Ammoniak, zeigt also ebenfalls das Verhalten eines Amids. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzte sich der nicht näher untersuchte Körper unter Ausstossen von Joddämpfen.

Aus der Mutterlauge des beim Behandeln von Dijodessigäther mit wässrigem Ammoniak erhaltenen Dijodacetamids krystallisirt beim Eindampfen in grossen Tafeln ein Körper, welcher sich wie das Ammonsalz einer Säure verhält und augenscheinlich dijodessigsaures Ammonium ist. Er ist in Wasser leicht löslich und entwickelt schon mit kalter Kalilauge übergossen Ammoniak. Bei 135° färben sich die Krystalle gelb und schmelzen, ohne Joddämpfe auszustossen, unter Rothfärbung bei 146°—147°.

Dijodacetamid kann auch direct durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid dargestellt werden. Ein Ueberschuss von Jod wirkt auf die Amidogruppe in keiner Weise ein. Die Verbindung krystallisirt aus der Lösung sofort rein aus.

0,2402 Grm. gaben nach Carius 0,3616 Grm. AgJ; entspr. 0,1951 Grm. J.

0,2143 Grm. gaben mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt 9,2 Ccm. N bei 15° u. 710 Mm.; entspr. 0,01006 Grm. bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_2H_3NOJ_2$:		Gefunden:
$J_2 = 254$	81,66 % J	81,34 % J
N = 14	4,50 „ N	4,69 „ N

Das Präparat wurde mit dem aus Diazoessigäther erhaltenen sorfältigst verglichen und erwies sich damit in jeder Beziehung identisch. Zum Umkrystallisiren des sonst überaus schwer löslichen Dijodacetamids kann man zweckmässig eine verdünnte Jodtinctur verwenden. Den Krystallen anhaftendes Jod wird durch gelindes Erwärmen leicht beseitigt.

Diazoessigäther und Anilin.

Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Anilidoessigäther (Phenylglycinäther) aufeinander ein:

$$CHN_2CO_2R + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.CH_2CO_2R + N_2.$$

Gleiche Moleküle von Diazoessigsäureäthyläther und Anilin wurden in kleinen Mengen zusammen erhitzt bis Gasentwicklung eintrat, worauf die Reaction ohne weiteres Erwärmen unter stürmischem Aufschäumen von Stickstoff zu Ende ging. Das übordestillirte Produkt erstarrte in der Vorlage zu einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde durch Abpressen von einem nebenhei entstehenden, intensiv süsslich riechenden Oele befreit und mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich die Verbindung in farblosen Blättern ausschied, welche aus Aether umkrystallisirt wurden.

0,2711 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,6645 Grm. CO_2 und 0,1823 Grm. H_2O; entspr. 0,1812 Grm. C u. 0,02025 Grm. H.

0,3108 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 719 Mm. 21,8 Ccm. H; entspr. 0,02468 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_5NHCH_2CO_2.C_2H_5$:		Gefunden:
$C_{10} = 120$	67,04 % C	66,83 % C
$H_{13} = 13$	7,27 „ H	7,47 „ H
N = 14	7,82 „ N	7,94 „ N
$O_2 = 32$	17,87 „ O	17,76 „ O
M = 179	100,00 %	100,00 %

Anilidoessigsäureäthyläther krystallisirt aus Aether in farblosen, grossen, pentagonal begrenzten Tafeln, welche

bei 58°—59° schmelzen. Der neutral reagirende Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Er destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt und kann aus mässig concentrirter heisser Kalilauge, ohne Veränderung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

Derselbe Körper, durch Erwärmen von Chloressigäther mit Anilin dargestellt, schmilzt nach Meyer[1]) zwischen 57° und 59°.

15 Grm. Anilin und 5 Grm. Diazoessigsäuremethyläther wurden im geschlossenen Rohr während dreier Sommermonate bei Kellertemperatur liegen gelassen. Nach dem Oeffnen des Rohrs, an dessen Wandungen sich vereinzelte Krystalle ausgeschieden hatten, entwich Stickstoff in Strömen. Die Flüssigkeit enthielt keine unveränderte Diazoverbindung mehr. Das Produkt wurde auf dem Wasserbade von überschüssigem Anilin befreit und erstarrte hierauf nach einigen Tagen über Schwefelsäure vollständig zu fächerförmig gruppirten Krystallnadeln. Dieselben wurden auf einer porösen Platte abgepresst und ergaben aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt über 5 Grm. farblose Substanz.

0,3781 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 12° und 721 Mm. 28,0 Ccm. N; entspr. 0,03151 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_5CONHCH_2CO_2 . CH_3$:		Gefunden:
N = 14	8,48 % N	8,33 %

Anilidoessigsäuremethyläther krystallisirt aus Aether in langen, schmalen, rechtwinklig begrenzten Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nädelchen, welche bei 48° schmelzen. Der Schmelzpunkt der aus Chloressigsäuremethyläther und Anilin dargestellten Verbindung[1]) wird ebenfalls bei 48° angegeben.

Diazoessigäther und Säureamide.

Gemäss der Leichtigkeit, mit welcher Anilin und Diazoessigsäure Anilidoessigsäure bilden, hätte man erwarten dürfen, dass Benzamid oder Acetamid sich glatt mit Diazoessigäther

[1]) Meyer: Ber. 8, 1157.

unter Stickstoffaustritt zu Aethern des Benzoyl-, resp. Acetylglycocolls vereinigen würden.

$$CHN_2CO_2R + C_6H_5CONH_2 = \underset{\text{Hippursäureäther.}}{C_6H_5CONH \cdot CH_2CO_2R} + N_2.$$

Dies scheint aber nicht der Fall zu sein; ich habe weder Hippursäure- noch Acetursäureäther erhalten können.

Gleiche Moleküle von Benzamid und Diazoessigsäureäthyläther wirkten scheinbar bei 150° lebhaft auf einander ein. Die krystallinisch erstarrte Schmelze wurde mit Aether ausgezogen, wobei sehr viel unangegriffenes Benzamid zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Filtrates hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zunächst noch etwas Benzamid, dann aber eine beträchtliche Menge von einer in grossen, spiessigen Prismen krystallisirenden Verbindung ausschied, welche bei 95°—96° schmilzt und ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht weiter verändert. Hippursäureäthyläther schmilzt aber bei 60,5°.[1]) Die erhaltene neutral reagirende Verbindung wurde nicht näher untersucht. In späterer Zeit habe ich durch Zersetzung von Diazoessigäther in der Hitze bei Gegenwart sehr verschiedener Substanzen häufig eine kleine Menge von nadelförmigen Krystallen erhalten, welche zwischen 96° und 98° schmelzen und sehr wahrscheinlich der Klasse der Azinverbindungen angehören. Ich vermuthe, dass auch der bei obiger Reaction erhaltene Körper der Zersetzung der Diazoverbindung für sich, ohne Betheiligung des Benzamids, seine Entstehung verdankt.

Phenylhydrazin und Diazoessigäther wirkten durch monatelanges Liegen bei Sommertemperatur nicht auf einander ein. Bei 100° findet indessen schon lebhafte Stickstoffentwicklung statt, daneben entweicht etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallisirenden Masse, welche noch nicht näher untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung liegt zwischen 134° und 136°.

Säurechloride und Diazoessigäther. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid scheinen nur sehr schwierig auf Diazoessigäther einzuwirken. — Phosphorpentachlorid ruft in einer Lösung von Diazoessigäther in Chloroform lebhafte Stickstoffentwicklung hervor. Die resultirenden Körper wurden ebenfalls noch nicht näher studirt.

Diazoesigäther und Aldehyde.[2]) Diese Reaction führt zu den β-Ketonsäureäthern. Ich habe dieselbe ebenso

[1]) Conrad: Dies. Journ. [2] 15, 247.
[2]) Vergl. Buchner u. Curtius: Ber. 18, 2371 ff.

wie die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe[1]), aus welcher höchst merkwürdige Isomere von bekannten Benzolderivaten resultiren, in Gemeinschaft mit Hrn. E. Buchner untersucht. Auf Grund der schönen Entdeckung von E. Buchner[2]), dass Diazoessigäther mit allen Aethern ungesättigter Säuren sich zu directen Additionsprodukten verbindet, ist die Untersuchung der Einwirkungsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Diazofettsäuren aufs neue in den Vordergrund gerückt worden, da beide Reactionen wohl unzweifelhaft dadurch zu Stande kommen, dass einzelne doppelte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen aufgehoben werden. Wir werden über unsere Arbeiten später in einer besonderen Abhandlung referiren.

Oxydation der Diazoverbindungen.

Die beschriebenen fetten Diazoverbindungen werden in neutraler oder alkalischer Lösung von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen und dadurch rasch vollkommen zerstört. Aus einer wässrigen Lösung von neutralem Silbernitrat wird durch Schütteln mit einem Tropfen Diazoessigäther sofort das Metall niedergeschlagen. Ebenso reduziren Diazoacetamid und Diazosuccinaminsäureäther Silber, Quecksilber und Kupfer aus neutralen wässrigen Salzlösungen schon in der Kälte. Fehling's Lösung wird bei Zimmertemperatur nicht von Diazoessigäther angegriffen; nach schwachem Erwärmen wird jedoch Kupferoxydul unter explosionsartiger Gasentwicklung ausgeschieden. Diazoacetamid reduzirt dagegen Fehling's Lösung auch beim Kochen nicht. Diazoessigäther wird von Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung sofort lebhaft oxydirt. Es beginnt sehr bald Gasentwicklung unter völliger Zerstörung der Substanz. Trocknes Silberoxyd oxydirt, wie oben bereits erwähnt wurde, Diazoessigäther unter lebhafter Verpuffung.

Die näheren Vorgänge bei diesen Oxydationserscheinungen, deren Klarlegung durch die Empfindlichkeit der Diazokörper, namentlich gegen saure Flüssigkeiten, sehr erschwert wird, wurde nicht weiter verfolgt; sie bietet auch weniger Interesse dar, als der für die Feststellung der Constitution dieser Verbindungen entscheidende Process, welcher unter dem Einfluss reduzirender Mittel vor sich geht.

---

[1]) Vergl. Buchner u. Curtius: Ber. 18, 2377 ff.
[2]) Das. 21, 2637 ff.

Reduction der Diazoverbindungen.[1])

Die Diazoverbindungen der Fettreihe werden durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig in Hydrazinverbindungen[2]) übergeführt; diese gehen unter dem Einfluss des Reductionsmittels weiter in Ammoniak und die Amidosäure über, aus welcher die Diazoverbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure hervorgegangen ist.

Reduction der Diazoessigsäure. — Diazoessigäther wird in 3—4 Volumen Aether aufgelöst, Eisessig im Ueberschuss zugefügt und solange Zinkstaub eingetragen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Der Aether geräth hierbei in heftiges Sieden. Die Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und mit Schwefelwasserstoff von Zink befreit, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und mit wenig Wasser wieder aufgenommen. Versetzt man die Lösung hierauf mit Platinchlorid, so fällt sofort nahezu die berechnete Menge des entstandenen Ammoniaks als Platinsalmiak aus.

0,2781 Grm. bei 110° getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1224 Grm. Pt.

Ber. auf $PtCl_6(NH_4)_2$:		Gefunden:
Pt = 196,7	44,14 % Pt.	44,01 % Pt.

Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt ein gut krystallisirter Rückstand, welcher aus salzsaurem Glycin $CH_2NH_2COOH.HCl$ besteht. Glänzende Tafeln vom Schmelzp. 180°. Derselbe wird mit absolutem Alkohol überschichtet und Salzsäuregas eingeleitet, bis die Krystalle vollständig in Lösung gegangen sind. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem Glycinäther; die Nadeln schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 144°

0,2187 Grm. gaben 0,2238 Grm. AgCl; entspr. 0,05537 Grm. Cl

Ber. auf $CH_2NH_2CO_2C_2H_5HCl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	25,45 % Cl	25,31 % Cl

Die Reduction der Diazoessigsäure verläuft demnach entsprechend der Gleichung:

$$CHN_2CO_2H + 3H_2 = NH_3 + CH_2NH_2COOH.$$

München, im Februar 1886; revidirt und ergänzt Erlangen, im October 1888.

[1]) Curtius: Ber. 17, 957.

[2]) Das weitere darüber findet sich in der später folgenden Abhandlung über das Hydrazin.

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak;

von

C. Barfoed.

(Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von
Dr. **Andreas Petersen.**)

I.

Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze.[1])

Mehrere Umstände deuten darauf hin, dass der Niederschlag, welcher bei der Behandlung der Quecksilberoxydulverbindungen mit Kali entsteht, freies Quecksilber in fein vertheiltem Zustande enthält. Man sieht gewöhnlich den frischen Niederschlag für Quecksilberoxydul an, und nimmt an, dass die Anwesenheit des freien Quecksilbers dadurch bedingt ist, dass ein Theil des Quecksilberoxyduls sich in ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxyd umgesetzt hat, und dass die ganze Art und Weise, nach welcher gearbeitet wird, auf das Verhältniss, worin diese Bestandtheile im fertigen Präparate vorhanden sind, influirt. Doch hat schon Guibourt im Jahre 1816 der Anschauung Ausdruck gegeben, dass das Quecksilberoxydul nicht auf die angeführte Weise dargestellt werden kann (*ne peut être obtenu isolé*), und dass der Niederschlag nur ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd ist. Hierbei stützt er sich auf folgende Thatsachen; der Niederschlag, welchen er aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Kali dargestellt hatte, bildete erstens durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure sowohl Queck-

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der königlichen dänischen Gesellschaft der Wissenschaften am 23. November 1883. Gedruckt in: Oversigt over det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. Kjöbenhavn 1883, S. 111. Der deutschen Uebersetzung sind einige spätere Zusätze vom Verfasser angeknüpft, die jedoch immer als solche bezeichnet sind.

silberchlorür als Quecksilberchlorid, und zweitens zeigte er nach dem Auswaschen und Trocknen unter der Lupe kleine Quecksilberkugeln. Gay-Lussac, der über die Versuche Guibourt's berichtete[1]) und dieselben bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln wiederholte, kam zu demselben Resultat und bemerkt, dass man nicht aus dem Umstande, dass der Niederschlag durch Behandeln mit Salzsäure Quecksilberchlorür bildet, schliessen dürfe, er enthalte Quecksilberoxydul; denn das fein vertheilte Quecksilber wirkt leicht auf das Chlorid unter Bildung von Quecksilberchlorür ein. Diese Anschauungsweise Guibourt's fand nicht allgemeine Zustimmung — ihr wird zwar ohne Vorbehalt von Thénard in seinem *Traité de chimie* T. II, 1824 beigetreten, sie wird aber gar nicht von Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, Bd. 3, 1834 erwähnt — und obgleich sie im Jahre 1845 eine neue Stütze erhielt, indem Lefort beobachtete, dass ein Goldblech durch alle solche Niederschläge, welche sonst für Quecksilberoxydul angesehen wurden, weiss wurde[2]), so ist sie auch später nicht berücksichtigt worden. Es ist auch nicht zu leugnen, dass alle jene Versuche viel zu wünschen übrig liessen, und dass man zuviel aus ihnen geschlossen hat. Man vermisst z. B. Auskunft darüber, wie lange das Auswaschen und Trocknen der Niederschläge gedauert hat und überhaupt darüber, wie alt sie bei der Untersuchung waren, was doch in diesen und ähnlichen Fällen nicht unwesentlich ist, da ein älterer Niederschlag etwas anderes, als ein frischer sein kann, wie ja auch eine vielleicht erst später eingetretene Aenderung nicht genügt, die Existenzfähigkeit des freien Quecksilberoxyduls ganz zu leugnen. Ferner hat man auch zu viel aus den Versuchsresultaten geschlossen; denn daraus, dass der Niederschlag freies Quecksilber und Quecksilberoxyd enthält, folgt nicht, dass er allein daraus besteht, woran übrigens auch das spec. Gew. desselben (nach Karsten 8,95, nach Herapath 10,69; siehe auch w. u.) Zweifel hervorrufen muss. Andererseits sind aber auch die

[1]) Ann. Chim. 1, 422.

[2]) Journ. de pharmacie et de chimie, 1845, S. 6 et 16.

Beweise, welche man aus dem chemischen Verhalten des Niederschlags in Bezug auf seinen Gehalt an Quecksilberoxydul hat ziehen wollen, sehr schwach (s. unten).

Da nach dem Vorangehenden die Beschaffenheit der Niederschläge der Quecksilberoxydulsalze mit Alkalien für ungenügend bekannt angesehen werden muss, so habe ich eine Untersuchung derselben angestellt, deren Resultate hier mitgetheilt werden. In dieser Abhandlung wird allein der Natronniederschlag besprochen, mit dem wohl die durch die anderen nicht flüchtigen Alkalien hervorgebrachten Niederschläge übereinstimmen. Den Ammoniakniederschlag, der bekanntlich eine ganz verschiedene Beschaffenheit hat, werde ich in einer zweiten Abhandlung einer Besprechung unterziehen.

I. Die erste sich aufdrängende Frage ist die folgende: Ist der Natronniederschlag in ganz frischem Zustande ein Gemisch, oder bestimmter, enthält er freies Quecksilber? Die Antwort ist eine entschieden bejahende, denn der Niederschlag vermag gleich bei seiner Bildung Gold zu amalgamiren. Bei den diesbezüglichen Versuchen habe ich ein Blech von reinem Golde verwendet, auf welches ich zuerst das betreffende Quecksilbersalz und dann, bei gewöhnlicher Temperatur und gegen Licht geschützt, Natronhydrat gebracht habe. Bei jedem Versuche wurde die alkalische Mischung weggespült, und das Goldblech zum weiteren Gebrauche in einer Gasflamme ausgeglüht und mit einem Achatpistill auf den Stellen wieder glatt gemacht, wo es vom Quecksilber angegriffen und deshalb etwas matt war, wobei übrigens zu bemerken ist, dass solches mattes Gold, welches auch durch Eintrocknen einiger Tropfen Goldchlorid auf dem Goldbleche und nachfolgendem Ausglühen hervorgebracht werden kann, bedeutend schneller als das blank polirte amalgamirt wird. Es wurden angewandt: salpetersaures, schwefelsaures und essigsaures Quecksilberoxydul, ferner Quecksilberchlorür — ersteres als mittelstarke Lösung (1 : 20) die anderen in frisch gefälltem und ausgewaschenem Zustande. Bei allen trat die Amalgamirung schnell ein, etwa im Laufe einer halben Minute; dass aber die verschiedenen Salze sich in dieser

Hinsicht etwas verschieden verhalten, kann nicht auffallen, wenn man die verschiedene Form ihrer Niederschläge beachtet. Das Sulfat z. B., welches, unter dem Mikroskope gesehen, in der Gestalt nadelförmiger Kryställchen, die sich in allen Richtungen kreuzen, hervortritt, giebt durch Zusatz von Natronhydrat einen voluminösen Niederschlag von gleichem Habitus, der offenbar nicht in so innige Berührung mit dem Golde kommen kann, als der dichtere, mehr zusammengeballte Niederschlag des Nitrats. Deshalb wird bei den krystallinischen Salzen die Amalgamirung etwas beschleunigt, wenn man vor dem Zusatze der Natronlauge dieselben mittelst eines Glasstabes fest gegen das Gold drückt, in diesem Falle kann die Reaction schon nach wenigen Secunden eintreten. Bei dem Nitrat und dem Chlorür dagegen tritt dieselbe so leicht und so schnell ein, dass man, selbst bei Verwendung eines einzelnen Tropfen des ersteren (nach einer besonderen Bestimmung mit einem Gehalte von etwa 1 Mgrm. trockenen Quecksilbersalzes) oder einer entsprechenden Menge des Chlorürs gleich nach dem Zusetzen der Lauge die Mischung wegspülen und einen sehr deutlichen Quecksilberfleck finden kann, obgleich die Berührung des Goldes mit der alkalischen Flüssigkeit kaum eine Secunde gedauert hat.

Es geht hieraus zweifellos hervor, dass der Niederschlag gleich nach seinem Entstehen freies Quecksilber enthält, und da die Amalgamirung, selbst bei einer so geringen Stoffmenge und in so kurzer Zeit wie oben angeführt, eine sehr deutliche war, so kann kaum bezweifelt werden, dass die Menge des freien, metallischen Quecksilbers in dem ganz frischen Niederschlage ganz beträchtlich sein muss.

Es lag jetzt nahe, zu versuchen, ob man nicht durch Anwendung eines passenden Druckes das Quecksilber, welches ich weder durch die Lupe noch durch das Mikroskop direct sehen konnte, so in deutlichen Kugeln sammeln konnte, dass eine bessere Vorstellung über seine Menge zu erhalten war. Dieser Versuch gelang mir auch gut. Dadurch, dass ich nach schnellem Abgiessen der Flüssigkeit (dass hierdurch ein Theil des Niederschlages verloren geht, ist gleich-

gültig) den Niederschlag auf ein Filter brachte, dieses zwischen Fliesspapier abdrückte und danach einen Glasstab über das auf einer Glasplatte ausgebreitete Pulver hin und her bewegte, oder dasselbe auf Papier ausstrich, konnte ich darin schon mit dem blossen Auge zahlreiche Quecksilberkugeln wahrnehmen. Ein solcher Versuch dauert, wenn alles im Voraus dazu vorbereitet ist, nicht fünf Minuten von dem Augenblicke an, wo die Natronlauge zugefügt wird bis zum Hervortreten des Quecksilbers, und da es kaum anzunehmen ist, dass der auf die feuchte Masse ausgeübte schwache Druck eine Spaltung des möglicher Weise vorhandenen Quecksilberoxyduls veranlassen kann, so geht hieraus hervor, dass der Niederschlag freies Quecksilber in ansehnlicher Menge enthält, wenn er auch nur wenige Minuten vorher gefällt ist. Dass dem Drucke keine andere Wirkung als die rein mechanische, das fein vertheilte Quecksilber zum Sammeln zu bringen, zugeschrieben werden darf, ergiebt sich auch aus einigen anderen Versuchen, bei welchen der Niederschlag in einer kräftigen Centrifuge (Radius 1′, 2000 Umdrehungen in der Minute) behandelt wurde. Der frische, nur ausgewaschene Niederschlag, dessen Gewicht in trocknem Zustande nachher 12—15 Grm. betrug, wurde, mit etwas Wasser angerührt, als ein dicker Brei in eine Flasche von der Form und der Grösse eines gewöhnlichen Reagircylinders gebracht. Die Flasche wurde dann in die Centrifuge, mit ihrem Boden gegen die Peripherie desselben gestützt, angebracht und in dieser Stellung in Bewegung gesetzt. Während der Bewegung, welche 15—30 Minuten fortgesetzt wurde, sammelte sich der Niederschlag selbstverständlich unter dem Wasser als dichte Masse, da diese aber wieder ausgespült wurde, waren auf dem Boden der Flasche hier und da Quecksilberkugeln deutlich zu beobachten.

Wie die Menge des freien Quecksilbers in diesem Niederschlage bestimmt werden kann, werde ich weiter unten besprechen.

II. Nach mehreren älteren Analysen, welche für richtig angesehen werden müssen, enthält der hier besprochene Niederschlag im trocknen Zustande nur Quecksilber und

Sauerstoff, und zwar in einem Verhältnisse, wie zwischen 1 At. Sauerstoff und 2 At. Quecksilber.[1]) Hieraus folgt, dass er, wenn er freies Quecksilber enthält, auch Quecksilberoxyd enthalten muss, welches auch durch das Verhalten desselben gegen Salzsäure (s. unten) bestätigt wird. Dasselbe muss also auch für den ganz frischen Niederschlag gelten; dass er freies Quecksilber enthält, kann aber auch direct bewiesen werden, indem ein Theil des Quecksilberoxyds von dem übrigen Niederschlage isolirt werden kann. Während man nämlich einen einfarbigen Niederschlag erhält, wenn man bei der Zerlegung des Salzes mit Alkali das Gemisch stark schüttelt oder umrührt[2]), eine Methode, welche man bei der Darstellung des Niederschlages zu anderem Gebrauche wohl immer benutzen wird, da die Flüssigkeit sich auf diese Weise leicht klärt, so wird man, wenn man das Alkali ohne unnöthig starke Bewegung zusetzt, oft bemerken, dass die über dem dunklen Niederschlage stehende Flüssigkeit schmutziggelb ist und sich nur schwierig klärt.[3]) Wenn diese Flüssigkeit abgegossen und bei Seite gestellt wird, dann erhält man einen ebenfalls schmutziggelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope bei direct auffallendem Sonnenlichte deutlich als aus einem gelben

---

[1]) Ueber die mögliche Ursache davon, dass andere Analysen einen Ueberschuss an Sauerstoff gegeben haben, selbst wenn die Niederschläge aus oxydfreien Quecksilberoxydulsalzen hergestellt waren, siehe weiter unten.

[2]) Im Anfang kann allerdings, wie schon von Donovan angegeben, ein gelbbraunes, basisches Chlorid gebildet werden.

[3]) Wer einmal dies gesehen hat (man sieht es besonders deutlich beim Zusetzen einer nicht zu starken Natronlauge zu einer grösseren Menge — etwa 15—20 Grm. — ausgewaschenen und mit viel Wasser angerührten Quecksilberchlorürs, bis derjenige Theil des Niederschlages, der sich leicht absetzt, schwarz ist) wird auch bemerken, dass die trübe Flüssigkeit, welche bei der Fällung kleiner Proben ohne starkes Schütteln über dem dunklen Niederschlage steht, obwohl dunkel doch einen Stich ins Gelbliche besitzt, den man sonst kaum beobachten würde. Bei starker Bewegung verschwindet dieser gelbliche Ton, weil das fein vertheilte Quecksilberoxyd von dem übrigen Niederschlage eingehüllt und herabgezogen wird; die Flüssigkeit klärt sich dann auch leicht.

und einem dunkeln Körper bestehend erkannt wird; man sieht gelbe Flocken zwischen anderen mehr oder weniger grauen.[1]) Dass dieser Niederschlag nach dem Auswaschen, Behandeln mit schwacher und kalter Salzsäure und Abfiltriren einer relativ geringen Menge Quecksilberchlorürs, eine Lösung giebt, welche eine bedeutende Menge Quecksilberchlorid enthält, also mit Ammoniak einen starken, weissen Niederschlag giebt u. s. w., kann nach dem oben Gesagten nicht überraschen.

Zu diesem directen Nachweise des Quecksilberoxyds muss noch die Bemerkung hinzugefügt werden, dass auch der ganz frische, auf gewöhnliche Weise und unter starkem Umschütteln dargestellte Niederschlag eine Lösung von Quecksilberchlorid geben kann, wenn er mit Salzsäure behandelt wird. Wie S. 441 angegeben, ist dasselbe von Guibourt bei älteren Niederschlägen beobachtet worden; der Bericht darüber ist aber etwas unvollständig, indem er nur sagt, dass Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid gebildet wird; es hätte beigefügt sein sollen, dass etwas Quecksilber mit dem Chlorür gemischt zurück bleibt; sonst kann die Flüssigkeit kein Quecksilberchlorid enthalten, wenn sie nicht auf andere Weise oxydreich geworden wäre, z. B. dadurch, dass die Arbeit mit oxydhaltigem Salze angefangen wurde. — Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen und bemerke hier nur, dass, wenn man reines Quecksilberchlorür mit Natronhydrat zersetzt und gleich danach verdünnte Salzsäure zusetzt, der dunkle Niederschlag bei kurzdauerndem Umschütteln eine blaugraue Farbe annimmt, und dass, wenn man die Flüssigkeit fil-

[1]) In dem gewöhnlichen Niederschlage sieht man unter dem Mikroskope gar keine gelbe Beimengung. Im hellen Tageslichte, bei bedecktem Spiegel, also von oben beleuchtet und in der Flüssigkeit, worin er gebildet wird, liegend ist er matt dunkelgrau, im Sonnenlichte unter denselben Bedingungen grauweiss, gleichförmig und so glänzend, dass man versucht werden könnte, denselben für aus lauter kleinen Quecksilberkügelchen bestehend anzusehen, wenn man nicht wüsste, dass er nicht daraus allein bestehen kann. Durch einige Versuche überzeugt man sich auch leicht, dass andere dunkle Niederschläge in derselben Beleuchtung ein ganz ähnliches Aussehen besitzen.

trirt, das Filtrat eine erkennbare Menge Quecksilberchlorid enthält.

Bei den soeben besprochenen Versuchen, und ebenfalls im folgenden habe ich, wo nichts anderes angegeben ist, zur Darstellung der Niederschläge Quecksilberchlorür im frisch präcipitirten und nur ausgewaschenem Zustande benutzt. Ich habe dieses dem Nitrate vorgezogen, weil dieses leicht etwas Quecksilberoxyd enthalten kann, welches in den einzelnen Fällen die Erklärung der Reactionen unsicher machen würde. Das Auswaschen der Niederschläge geschah immer durch Dekantiren, um jede Einmischung organischer Substanzen zu vermeiden.

III. Ich gehe nun zur Prüfung der Frage über, ob der Niederschlag allein aus Quecksilber und Quecksilberoxyd oder zugleich aus Quecksilberoxydul besteht. Beim ersten Anblick kann es vielleicht so erscheinen, als wäre diese Frage nach den gewöhnlichen analytischen Methoden, also durch Behandeln mit Säuren, sehr leicht zu entscheiden; es muss aber daran erinnert werden, dass die Quecksilberoxydsalze in Wechselwirkung mit Quecksilber in Oxydulsalze übergeführt werden; der Niederschlag wird also, selbst wenn er kein Oxydul enthält, durch Behandeln mit Säuren Quecksilberoxydulsalze geben können. Und dass dieses so leicht geschehen kann, dass das in dem ersten Abschnitte des Processes gebildete Oxydsalz in mehreren Fällen — besonders da, wo das resultirende Quecksilberoxydulsalz löslich ist und deshalb nicht den Verlauf der Reaction hemmt — nicht nachzuweisen ist, beruht auf dem ganz ausserordentlich fein vertheiltem Zustande des freien Quecksilbers. Wenn man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Natronlauge versetzt, und gleich danach den entstandenen Niederschlag, von welchem wir jetzt wissen, dass er Quecksilber und Quecksilberoxyd enthält, in schwacher Salpetersäure löst, so erhält man eine Lösung, die, nachdem das Quecksilberoxydul mittelst Salzsäure gefällt und abfiltrirt worden ist, mit Schwefelwasserstoff nur eine sehr schwache, bräunliche Farbe annimmt, also nur eine Spur von Quecksilberoxyd enthält, gewiss nicht mehr, als in dem

besprochenem Salze gewöhnlich als Verunreinigung vorauszusehen ist. Ist dagegen das resultirende Quecksilberoxydulsalz schwer löslich und ist der Niederschlag nicht mit viel Wasser gemischt, so schreitet die Reaction nicht so schnell voran, weil das neue Salz, welches in diesem Falle zum Theil in festem Zustande auftritt, einen Theil des Niederschlages einhüllt und also das Quecksilber gegen das entstandene, sich in Lösung befindende Oxydsalz schützt. In dem dritten Falle endlich, dass das Oxydulsalz unlöslich ist, verläuft die Reaction aus denselben Ursachen noch langsamer und schwieriger. Hieraus erklärt es sich, warum das in dem Niederschlage vorhandene Quecksilberoxyd nicht durch Salpetersäure, und nur unvollkommen durch Essigsäure und Schwefelsäure, dagegen wie oben erwähnt, leicht und deutlich mittelst Salzsäure nachzuweisen ist. Bei der Verwendung dieser Säure sieht man auch recht deutlich, wie gross die Bedeutung der Vertheilung des Quecksilbers bei allen diesen Versuchen ist. Behandelt man nämlich einen Theil des Niederschlages in ganz frischem Zustande, einen anderen Theil nach Abtrocknen zwischen Fliesspapier, wobei sich also das Quecksilber etwas gesammelt hat, mit Salzsäure, dann wird es ungleich lange Zeit dauern, bis die weisse Farbe des Quecksilberchlorürs in den beiden Versuchen deutlich hervortritt; in der ersten Mischung kann dieselbe beim fleissigen Schütteln schon nach einigen Minuten erscheinen, in der zweiten erst nach mehreren Stunden. Nach dem Gesagten wird man auch verstehen, dass der getrocknete Niederschlag, welcher von Guibourt untersucht wurde, und worin das Quecksilber unter der Lupe sichtbar war, diesem eine Lösung von Quecksilberchlorid geben konnte. Es wird aber auch ersichtlich sein, dass die Bedingung hierfür die gewesen ist, wie ich schon S. 447 angegeben habe, dass ein Theil des Quecksilbers unverändert geblieben ist; denn wenn Hg und HgO in dem Verhältnisse der Molekulargewichte gemischt sind (das Verhältniss muss nothwendiger Weise dieses sein, wenn von reinem Quecksilberoxydulsalze ausgegangen wurde), dann muss die Salzsäure, um Hg_2Cl_2 zu bilden, die beiden Stoffe eben in diesem Ver-

hältnisse aufnehmen, es kann also kein $HgCl_2$ vorhanden sein, wenn nicht freies Quecksilber anwesend ist. Alles dieses giebt aber nur Auskunft über die Anwesenheit von Quecksilber und Quecksilberoxyd im Niederschlage; von dem möglichen Gehalte an Quecksilberoxydul erfahren wir dabei ganz und gar nichts.

Mittlerweile hatte ich eine Beobachtung anderer Art gemacht, und indem ich diese zu deuten suchte, kam ich dazu, einen Weg einzuschlagen, der mich endlich zum Ziel brachte.

Es war mir nämlich aufgefallen, dass beim Hinstellen des Niederschlages einige Theilchen desselben nach einem oder zwei Tagen ganz gelb geworden waren. Dies bemerkte ich zuerst bei einzelnen Flocken, die beim Auswaschen des Niederschlages an den Seitenwänden des Glases hängen geblieben waren oder auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwammen, und ich überzeugte mich bald, dass die gelbe Farbe nur da hervortrat, wo die Luft freien Zutritt fand, übrigens aber ebenso leicht im Dunkeln wie im Lichte; unter Wasser blieb der Niederschlag immer dunkel.[1]) Es konnte also nicht bezweifelt werden, dass die gelbe Substanz Quecksilberoxyd wäre; um dieselbe aber zu prüfen und eine deutliche Vorstellung darüber zu gewinnen, wie schnell die Aenderung fortschreitet, wurde der frische, bloss ausgewaschene Niederschlag mittelst eines Glasstabes ganz dünn auf Glasplatten gestrichen und in einem dunkeln Schranke der Luft ausgesetzt. Das Resultat war immer das nämliche; nach einigen Tagen war ein schmaler, hellgelber Strich längs der Peripherie zu sehen, doch war der innere Theil jetzt auch etwas weniger dunkel geworden. Während der nächsten Tage breitete sich die gelbe Farbe gleichmässig weiter nach innen aus; die letzten dunkeln Flocken verschwanden erst nach 3 oder 4 Wochen. Die gelbe Substanz wurde danach losgelöst und mit schwacher Salzsäure geprüft; sie löste sich vollständig ohne Aufbrausen oder hinterliess nur eine ganz kleine Menge Quecksilberchlorür, welche von einer kleinen,

[1]) Vergl. jedoch die Anmerk. S. 463, Zusatz 1888.

durch die Luft unveränderten Menge des ursprünglichen Niederschlages herrühren konnte. Dieser ungelöste Rückstand war so klein, dass die Flüssigkeit ohne Filtration mit Ammoniak einen weissen, mit Jodkalium einen rothen Niederschlag u. s. w. gab.

Zur Erklärung dieser Umbildung ist es wohl am einfachsten, anzunehmen, dass der Niederschlag nur ein Gemisch aus Quecksilber und Quecksilberoxyd ist, und damit steht seine Farbe auch nicht in Widerspruch.[1]) Die ganze

[1]) Um die Farbe solcher Mischungen mit derjenigen des Niederschlages vergleichen zu können, habe ich Quecksilber und gelbes Quecksilberoxyd in verschiedenen Verhältnissen zusammengerieben, und da ich dabei einige andere Beobachtungen gemacht habe, welche bemerkenswerth erscheinen, werde ich die Gelegenheit benutzen, dieselben hier mitzutheilen. Werden nämlich ungefähr gleiche Theile der beiden Stoffe in einem Porzellanmörser sorgfältig gemischt, eine Arbeit, die übrigens selbst bei kleinen Mengen (ein paar Gramm) mehrere Stunden dauert, dann erhält man ein pulverförmiges Gemisch von einer dunkeln Farbe, welche derjenigen des Niederschlages recht ähnlich ist. Fügt man jetzt zu diesem Pulver ungefähr dreimal soviel Quecksilber wie ursprünglich angewandt und setzt das Reiben hinlänglich lange fort, so wird das Gemisch nach und nach klumpig weich und zähe, wie fettig und salbenähnlich, mit bleigrauer Farbe metallglänzend und klebt an Mörser und Pistill, so dass diese ganz blank werden. Wird ein Theil der blanken Masse mittelst eines Glasstabes aufgescharrt, so bildet er einen matten, weichen Klumpen, der durch Druck wieder metallglänzend wird (s. unten). Wird aufs neue Quecksilber zugegossen, befeuchtet dieses gleich durch Adhäsion die blanken Seitenwände des Mörsers und was auf dem Boden desselben bleibt, erhält dadurch, dass eine kleine Menge des dunkeln Pulvers sich darauf legt, eine wirklich überraschende Aehnlichkeit mit einer wässrigen Flüssigkeit, die einen Niederschlag enthält. Wenn man jetzt wieder das Ganze zusammenmischt, und etwas davon in eine flache Porzellanschale bringt, so hat man eine beinahe ebenso leicht laufende und glänzende Quecksilberkugel wie sonst, lässt man aber dieselbe einige Mal hin- und herlaufen, oder stösst man nun die Schale leicht ein Paar Mal gegen den Tisch, so verliert die Kugel ihren Glanz und hüllt sich nach und nach in ein schwarzes Pulver ein, welches sie der Beweglichkeit und der Kugelform beraubt; sie rollt nur schwer, wenn man die Schale neigt. Durch einen leisen Druck mit dem Finger kann man aber wieder eine glänzende, leichtbewegliche Kugel aus dieser schwarzen Hülle herausbringen, sie zeigt aber, wenn sie in Bewegung gesetzt wird, dasselbe Verhalten wie die ursprüngliche: sie

Aenderung würde dann nur darin bestehen, dass das freie Quecksilber unter Zurücklassen des Quecksilberoxyds ver-

---

wird matt, schwarz, schwerrollend u. s. w. und alles dies kann oft wiederholt werden, bis sich die Kugel wie gewöhnliches Quecksilber verhält. Auffallend ist auch die Leichtigkeit, womit die blanke Kugel in ihre schwarze Hülle zurückgleitet und dadurch ihr früheres Aussehen annimmt. Das schwarze Pulver, welches sich so ausscheidet, ist ein Gemisch aus Quecksilber und Quecksilberoxyd; indem das Quecksilber verdunstet oder sich nach und nach sammelt, wird es beim Liegen gelb.

Was die Form betrifft, in welcher eine so bedeutende Menge Quecksilberoxyd (gewiss viel Mal mehr als gelegentlich von anderen Forschern bemerkt, z. B. Mohr bei der Darstellung von Quecksilber durch Erhitzen von rothem Quecksilberoxyd: Gmelin, Handbuch der Chemie 3, S. 740) in dem Quecksilber enthalten sein kann, so muss die Vorstellung, dass dasselbe einfach gelöst sein solle, der Thatsache gegenüber, dass das Oxyd sich durch blosses Bewegen der Masse ganz allmählich absetzt, aufgeben werden, und man wird zu der Annahme geführt, dass es bloss darin vertheilt ist, ganz wie es andere pulverförmige Körper in anderen Flüssigkeiten sein können. Dabei ist es aber wieder recht auffallend, dass das Oxyd sich nicht in der Ruhe freiwillig absetzt; selbst nach Monaten kann es beim Druck wieder glänzende Kugeln geben, welche wieder matt, schwarz, schwerflüssig u. s. w werden, sobald man sie in Bewegung setzt. Ich kann mir dieses nur durch die Annahme erklären, dass die innere Beweglichkeit im flüssigen Quecksilber sehr gering, sowie der Unterschied zwischen den specifischen Gewichten des Quecksilbers und des Quecksilberoxyds zu klein ist, als dass die Theilchen des letzteren diejenigen des ersteren verdrängen könnten.

Auch Quecksilberjodid, oder vielmehr das Jodür, kann mit Quecksilber einer solche weiche, salbenähnliche und glänzende Mischung geben. Werden Quecksilber und Quecksilberjodid nach dem Gewichtsverhältnisse 200 : 454 zusammengerieben, so erhält man bekanntlich das Jodür; durch Zusatz von mehr Quecksilber und anhaltendes Verreiben wird dann nach und nach auf den Wänden der Reibschale eine spiegelblanke Schicht und mit noch mehr Quecksilber ein flüssiges Gemisch gebildet, welches im Aussehen u. s. w. ganz dem oben beschriebenen Quecksilberoxydgemische ähnlich ist.

Noch füge ich hinzu, dass auch andere schwere Metalloxyde, besonders Bleioxyd, durch langes Zusammenreiben mit Quecksilber von diesem aufgenommen werden können. Dies geschieht wohl nicht in dem Umfange wie oben, das Quecksilber vermag aber doch so viel Bleioxyd aufzunehmen, dass es durch Hin- und Herrollen in einer flachen Schale den Glanz und die leichte Beweglichkeit verliert, matt schwarz, schwer

dunstet. Nehmen wir aber an, dass der Niederschlag auch Quecksilberoxydul enthält, so muss die Aenderung gleichzeitig darin bestehen, dass das Oxydul sich entweder in Quecksilber und Quecksilberoxyd spaltet, oder an der Luft in Oxyd übergeht. Im Folgenden wird nachgewiesen werden, dass die erste Annahme, diejenige von Guibourt, ganz unhaltbar ist. Dies geht, wie vorläufig S. 442 angedeutet wurde, aus dem specifischen Gewichte des Niederschlages, viel deutlicher aber aus der Gewichtsänderung und dem sonstigen Verhalten des Niederschlages an der atmosphärischen Luft hervor.

Das specifische Gewicht ist nämlich kleiner, als für ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd anzunehmen ist. Da die älteren Bestimmungen des specifischen Gewichtes ziemlich stark von einander abweichen (s. S. 442), so habe ich selbst eine Bestimmung mit dem frischen, also durch Trocknen nicht veränderten Niederschlage ausgeführt. Ich ging

---

rollend wird u. s. w. Ein solches Gemisch kann auch lange stehen, ohne dass die Oxyde sich absetzen. Es ist hieraus ersichtlich, dass die „fremden Metalle", welche im gewöhnlichen, nicht besonders gereinigten Quecksilber enthalten sind, sehr wohl in diesem als Oxyde vorhanden sein können, und dass das wohlbekannte quecksilberhaltige Pulver, welches mit der Zeit das Quecksilber wie staubig macht, aus dieser Quelle herrühren kann, ohne dass der Sauerstoff der Luft irgend welchen Antheil daran hat. Uebrigens geht auch aus dem Vorangehenden hervor, dass Quecksilber matt und schwarz werden kann, ohne solche fremde Metalle zu enthalten. Die Aenderung kann vom Quecksilberoxyd allein herrühren, und hierdurch wird ohne Zweifel oft die Abscheidung von dunklem Pulver in Barometern und ähnlichen Instrumenten bedingt, selbst bei Anwendung von destillirtem oder filtrirtem Quecksilber. Denn das Quecksilber kann durch Destillation wohl von fremden, nicht flüchtigen Metallen, getrennt, dagegen nicht mit Sicherheit oxydfrei erhalten werden; seine Dämpfe können sich an der Luft oxydiren, und das entstandene Oxyd kann vom Quecksilber aufgenommen werden. Es wird auf diese Weise auch leicht begreiflich, dass Quecksilber in zugeschmolzenen Glasröhren, selbst wenn diese luftfrei sind, matt und dunkel werden kann. Um es so vollständig wie möglich zu reinigen, muss es nach der Destillation sehr lange und unter fleissigem Schütteln mit einer dazu geeigneten verdünnten Säure, wie z. B. Essigsäure oder Schwefelsäure behandelt, danach mit Wasser ausgewaschen werden u. s. w.

dabei so zu Werke, dass ich eine reichliche aber willkürliche Menge (ca. 10 Grm.) des bloss ausgewaschenen Niederschlages in eine solche Flasche, wie sie gewöhnlich für derartige Bestimmungen angewandt wird, brachte, dieselbe mit Wasser füllte und wog; danach wurde der Niederschlag in eine gewogene Schale gebracht, im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet u. s. w. Sei es nun auch, dass etwa vorhandenes Quecksilberoxydul sich während dieser Arbeiten in Metall und Oxyd gespalten hätte, das Gewicht der Produkte müsste doch — unter der jedenfalls berechtigten Voraussetzung, dass wir es nicht mit Hydraten, die bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride übergehen, zu thun haben — dasselbe sein, als ob keine Zerlegung stattgefunden hätte, und das spec. Gew. wie gewöhnlich aus den Wägungen zu berechnen sein. Zwei solcher Versuche gaben 11,13, resp. 11,22, also ein etwas höheres spec. Gew. als früher gefunden, was gewiss seine Ursache darin hat, dass der Körper hier während der Wägung im Wasser ganz luftfrei war. Wäre der Niederschlag dagegen nichts als ein Gemisch von 200 Gew.-Thln. Quecksilber mit 216 Gew.-Thln. Quecksilberoxyd, so hätte sein spec. Gew. 12,14 sein müssen. Um diese Zahl berechnen zu können, habe ich auf die oben beschriebene Weise das spec. Gew. des ausgewaschenen, nicht aber getrockneten gelben Quecksilberoxyds bestimmt, denn als solches müsste das Oxyd hier vorhanden sein. Ich fand für dasselbe 11,05, ungefähr dasselbe, als von Anderen für das rothe Oxyd gefunden worden ist (11,00—11,29). Vergleichen wir die höchste der gefundenen Zahlen 11,2 mit der berechneten 12,14, so ist es deutlich, dass der Niederschlag kein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein sein kann.

Was demnächst die Gewichtsänderung des Niederschlages bei Luftzutritt anlangt, so müsste er, wenn er aus 200 Gew.-Thln. Quecksilber und 216 Gew.-Thln. Oxyd bestände, beim Verdunsten des ersteren 51,9 % [1]) des letzteren und immer

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig hervorzuheben, dass, selbst wenn der Niederschlag immer nur 51,9 % Quecksilberoxyd hinterliesse, dies doch kein Beweis dafür sein würde, dass er ausser Quecksilber

gleich viel hinterlassen, wenn die Temperatur nicht so hoch wäre, dass das Oxyd sich dabei zersetze und verflüchtige; er hinterlässt aber mehr als 51,9 % und nicht immer gleich viel. Drei Versuchen, bei welchen der bloss ausgewaschene Niederschlag in dünner Schichte auf dem Boden und den Seitenwänden gewogener Decantirgläser ausgebreitet wurde, die nach Trocknen und wiederholter Wägung offen in einen dunkeln und gut ventilirten Raum des Dampfapparates gestellt wurden, bis der Inhalt rein gelb und von constantem Gewichte war, gaben gegen 60 %—70 % Verdunstungsrückstand, was schon zeigt, dass das Mischungsverhältniss im Niederschlage nicht immer dasselbe ist. Es wurde Wärme angewandt, weil die Aenderung auf diese Weise ziemlich schnell verläuft, so dass der Versuch bei einer Stoffmenge von einigen Decigrammen nach einem oder zwei Tagen zu Ende war, und weil es vorerst nur darauf ankam, zu erfahren, ob der Rückstand 51,9 % oder wesentlich mehr betrug. Der aus diesem Versuche zu ziehende Schluss ist, dass der Niederschlag neben den beiden, schon nachgewiesen Bestandtheilen noch einen dritten enthalten muss. Es kann dies nur Quecksilberoxydul sein, und da der gelbe Rest bei Prüfung mit Salzsäure auf die oben (S. 450) erwähnte Weise sich, wie daselbst angeführt, verhielt, d. h. sich grösstentheils als Quecksilberchlorid löste und nur eine geringe Menge Chlorür hinterliess, so musste das Oxydul in die höher oxydirte Stufe übergegangen sein. Dass eine geringe Menge desselben der Oxydation entgangen war, kann unter den obwaltenden Umständen nicht überraschen (vergl. auch S. 468).

Um grössere Gewissheit darüber zu erhalten, dass der Niederschlag in der That Sauerstoff aus der Luft aufnehmen kann, habe ich folgenden Versuch angestellt. In einem Kolben mit langem und engem Halse wurde eine Probe des ausgewaschenen Niederschlages in dickem, breiähnlichem Zustande über den ganzen breitesten Theil desselben

---

nur Oxyd enthält; es würde dies sogar sehr gut mit der allgemeinen Vorstellung übereinstimmen, dass das Quecksilberoxydul leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd übergeht. Inwiefern eine solche Zerlegung überhaupt anzunehmen ist, siehe S. 470 ff

ausgebreitet. Nach kurzem Stehen mit dem Halse nach unten, damit das überflüssige Wasser ablaufen konnte, wurde der Kolben so in ein Cylinderglas mit Quecksilber gebracht, dass seine Oeffnung gesperrt war. In dem Kolbenhalse sammelte sich nach und nach auf dem Quecksilber eine etwa 2 Cm. hohe Schicht von noch herunterlaufendem Wasser. Das Ganze wurde, um gegen Licht geschützt zu sein, mit einem Blechmantel umgeben. Druck und Temperatur beim Anfang des Versuches (Semptember 1882) wurden notirt. Schon in den nächsten Tagen war deutlich eine Luftaufnahme bemerkbar, und während der folgenden Zeit stieg das Quecksilber in dem Kolbenhalse so hoch, dass ich hin und wieder Quecksilber in das Cylinderglas nachfüllen musste. Nach 4 Wochen schien die Steigung aufgehört zu haben. Der Niederschlag hatte dann einen etwas helleren Ton angenommen, seine Farbe erinnerte an diejenige des Quecksilberjodürs, war aber doch dunkler. Nach weiteren 14 Tagen wurde die übriggebliebene Luft in ein eingetheiltes Glas übergeführt, gemessen und geprüft. Sie betrug 416 Ccm. und ein brennender Körper erlosch sofort in derselben. Der Kolben hatte ursprünglich 516 Ccm. atmosphärische Luft enthalten; es waren also 19,4 %, oder mit anderen Worten beinahe die ganze Sauerstoffmenge verbraucht worden. Ein kleiner Theil des Niederschlages wurde mit schwacher, kalter Salzsäure behandelt, bis das Ungelöste beinahe ganz weiss war und gab dabei eine Lösung, die eine reichliche Menge Quecksilberchlorid enthielt, ein Beweis dafür, dass der Sauerstoff wirklich zur Oxydation des Quecksilberoxyduls verwendet war. Der übrige Theil des Niederschlages wurde gesammelt, getrocknet und gewogen. Aus der gefundenen Zahl wurde das Gewicht der ganzen Menge des Niederschlages auf etwa 6 Grm. geschätzt, und da 100 Ccm. Sauerstoff nur 3,25 Grm. Quecksilberoxydul zu Oxyd oxydiren können, so ist nichts Auffallendes darin, dass die Farbe des Niederschlages während des Versuches nur wenig heller wurde.[1])

[1]) Zusatz 1888. Neuerdings haben Bruns u. von der Pfordten mitgetheilt, dass sie ebenfalls gefunden haben, dass ein solcher Nieder-

Dass die Kohlensäure nicht bei der Umbildung des Niederschlages bei Luftzutritt betheiligt ist, vielmehr derselben entgegenwirkt, geht aus dem folgenden Versuche hervor. Der frische, bloss ausgewaschene Niederschlag wurde auf einen Glasstreifen (hier und bei ähnlichen Versuchen wurden solche von ca. 20 Ctm. Länge und 4 Ctm. Breite benutzt) dünn aufgetragen. Der Glasstreifen wurde mittelst eines Fadens in eine 3 Lit.-Flasche hineingehängt, welche neben einem Gemisch von atmosphärischer Luft und Kohlensäure etwas Wasser enthielt, damit der Niederschlag nicht zu schnell eintrockne. Die Flasche wurde im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Am nächsten Tage hatte der Niederschlag, obgleich er noch etwas dunkel war, einen gelbweissen Farbenton, was die Bildung von kohlensaurem Quecksilberoxydul andeutet, angenommen; nachdem der Niederschlag noch 14 Tage ohne weitere Aenderung in der Flasche geblieben war, wurde er herausgenommen und im Dunkeln aufbewahrt; selbst nach einigen Monaten war das Aussehen des Niederschlages das gleiche, und nichts deutete darauf hin, dass eine Umsetzung des kohlensauren Quecksilberoxyduls in Oxyd stattgefunden hatte. Es wird hieraus auch verständlich, dass, wenn auch der Niederschlag beim Zutritt der freien Luft grösstentheils in Quecksilberoxyd umgebildet wird, es doch zur Bildung einer kleinen Menge kohlensauren Quecksilberoxyduls kommen kann. Dieses Carbonat kann wegen seiner kleinen Menge zwar keinen Einfluss auf die Farbe ausüben, giebt sich auch kaum durch Aufbrausen beim Lösen in Salzsäure zu erkennen, vermag aber doch bei dieser Gelegenheit die Bildung einer erkennbaren Menge Quecksilberchlorürs zu verursachen (vergl. S. 450).

Wie es demnach zu erwarten war, so verhielt sich der Niederschlag im Wesentlichen in kohlensäurefreier und in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gleich. Es wurden zwei Glasstreifen ganz wie oben in zwei 3 Lit.-Flaschen hinein-

---

schlag in der Luft an Gewicht zunimmt, und dass dies durch die Oxydation des Quecksilberoxyduls veranlasst sein müsse. Ber. 1888, 2010.

gehängt; die eine enthielt etwas Natronlauge, die andere, damit die Luft in den beiden Flaschen gleich feucht bliebe, eine kleine Menge Wasser. Beide Niederschläge blieben im Dunkeln und hatten nach 14 Tagen nur den oben erwähnten grünlichen Ton angenommen. Jetzt wurden die Glasstreifen herausgenommen und in einen dunkeln Schrank gestellt; wie sonst fingen die beiden Niederschläge bald an, an den Kanten gelb zu werden, und nach weiteren 14 Tagen waren sie ganz hellgelb.

Bei diesen Versuchen musste es aber gleich auffallend erscheinen, dass die Niederschläge ihre dunkle Farbe beibehielten, so lange sie sich noch in den Flaschen befanden, bald aber anfingen gelb zu werden, wenn sie aus denselben herausgenommen wurden. Jede Probe betrug nur ca. 0,1 Grm. und die Flaschen enthielten also viel Mal mehr Sauerstoff als zur vollständigen Oxydation derselben nöthig war, ja bei anderen ähnlichen Versuchen, wo die Menge des angewandten Niederschlages nach und nach auf 0,5 Mgrm. herabgesetzt wurde, waren die Resultate ganz dieselben. In der Flasche blieb der kleine Fleck monatelang dunkel, nicht einmal am Rande desselben war etwas Gelbes zu sehen; aus der Flasche genommen war er dagegen schon am nächsten Tage gelb. Alles dieses stimmt aber mit dem, was ich oben nachgewiesen habe, nämlich dass der Niederschlag freies Quecksilber enthält, überein. In dem abgesperrten Raume der Flasche kann das Quecksilber nur in ganz geringem Masse verdunsten, und der Niederschlag muss deswegen die dunkle Farbe, welche einer Mischung von Quecksilber und Quecksilberoxyd zukommt, behalten (siehe S. 451 Anm.). Erst wenn nur einige wenige Flocken des Niederschlages benutzt wurden, wurde er schon in der Flasche gelb oder gelblichweiss (Quecksilberoxyd oder kohlensaures Quecksilberoxydul) d. h. erst dann konnte er der darin befindlichen Luft alles Quecksilber abgeben. Hieraus ist zugleich ersichtlich, was für die vorliegende Untersuchung von grosser Wichtigkeit ist, dass freies Quecksilber in dem fein vertheilten Zustande, worin es in unserem Niederschlage vorhanden ist, an der Luft bei gewöhnlicher Tem-

peratur keiner Oxydation unterliegt.[1]) Wäre das Entgegengesetzte der Fall — und es ist dabei gleichgültig, ob gleich Quecksilberoxyd oder zuerst Quecksilberoxydul gebildet würde, denn letzteres müsste alsbald in ersteres übergehen — dann wäre es unerklärlich, dass 0,5 Mgrm. des Niederschlages, von welcher Menge wiederum nur eine geringe Menge (nach S. 467 kaum 0,1 Mgrm.) Quecksilber ist, mehrere Monate hindurch in 3 Lit. Luft dunkel bleiben kann, während es, der Luft ausgesetzt, bald gelb wird.[2])

---

[1]) **Zusatz 1888.** Noch unwahrscheinlicher ist es dann, dass Quecksilber in dem gewöhnlichen gesammelten Zustande einer Oxydation beim Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unterliegen sollte. Dafür hat sich in der neueren Zeit besonders Berthelot ausgesprochen und zwar dafür, das Quecksilberoxydul gebildet wird, indem er sich darauf stützt, dass gereinigtes Quecksilber ein schwarzes Pulver absetzt, welches beim Behandeln mit Salzsäure Quecksilberchlorür bildet. (Compt. rend. (1880) **91**, 871.) Hierzu ist zu bemerken, dass, selbst bei der Verwendung von destillirtem, filtrirtem oder auf andere gewöhnliche Weise gereinigtem Quecksilber die Abscheidung eines solchen Pulvers nicht als Beweis für eine stattgefundene Oxydation gelten kann, jedenfalls nicht dafür, dass eben Quecksilberoxydul entstanden ist; denn solches Quecksilber kann noch Quecksilberoxyd enthalten und also auf rein mechanische Weise ein schwarzes Pulver absetzen (siehe S. 453 Anmerk.), welches ebenfalls mit Salzsäure Quecksilberchlorür giebt, da es ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd ist (siehe S. 448—450). Ich setze die Schwierigkeit, welche die Reinigung des Quecksilbers in dieser Hinsicht darbietet, mit dem Mangel an innerer Beweglichkeit, worauf ich schon oben aufmerksam gemacht habe, in Verbindung.

[2]) Nach Regnaults Bestimmung der Tension des Quecksilberdampfes und einer darauf gegründeten Berechnung enthält ein Liter bei 20° mit Quecksilberdämpfen gesättigter Luft 0,41 Mgrm. Quecksilber. Wenn diese Zahl richtig ist, dann versteht man schwerlich, dass 3 Lit. Luft, welche also sollten 1,23 Mgrm. aufnehmen können, in drei Monaten nicht im Stande waren, 0,1 Mgrm. aufzunehmen. Es liegt gewiss nahe, anzunehmen, dass dieses darin seine Ursache hat, dass Quecksilber so langsam und in so geringer Menge verdunstet, dass selbst drei Monate für diese kleine Menge eine zu kurze Zeit gewesen ist; ich muss aber doch auf die unten zu besprechenden Versuche hinweisen, welche zeigen, dass es schnell genug verdunstet, um nach 10 Minuten nachgewiesen werden zu können (S. 462) und dass 0,5 Mgrm. von dem in 0,532 Grm. Niederschlag enthaltenen Quecksilber innerhalb 24 Stunden in 3 Lit Luft bei gewöhnlicher Tempe-

IV. Sowohl hier als mehrmals im Vorangehenden habe ich es als selbstverständlich vorausgesetzt, dass das Hervortreten der gelben Farbe bei Luftzutritt auf der Verdunstung des freien Quecksilbers beruht und nach allem, was ich schon mitgetheilt habe, wird wohl schwerlich etwas dagegen einzuwenden sein. Es schien mir aber doch zur vollständigen experimentellen Lösung der Aufgabe nöthig, das so verdunstete Quecksilber aufzufangen und nachzuweisen. Dieses schien mir lange Zeit hindurch nicht gelingen zu wollen. Ich liess z. B. 10 Tage lang von Morgen bis Abend mittelst der Wasserluftpumpe atmosphärische Luft durch eine 35 Cm. lange und 5 Cm. weite Glasröhre, auf deren innerer Seite

---

ratur verdunsten kann, wenn nur die einmal gebildeten Dämpfe fortwährend hinweggeschafft werden können (S. 467). Ob der Niederschlag dunkel bleiben oder gelb werden soll, hängt, wie aus dem S. 461, 1 angeführten Versuche ersichtlich, davon ab, ob die Dämpfe vorhanden bleiben oder entfernt werden. Noch führe ich einen Versuch an, der beweist, dass der schon gebildete Quecksilberdampf die weitere Verdunstung des Quecksilbers hindert, obwohl die den Regnault'schen Zahlen entsprechende Sättigung noch lange nicht erreicht ist. Ein 25 Ctm. langer Glasstreifen, auf dessen einem Ende ich einen schwachen Quecksilberbeschlag dadurch hervorgebracht hatte, dass ich ihn über das erhitzte Metall hielt, wurde in einer 3 Lit.-Flasche mit dem beschlagenen Ende nach oben angebracht. Der Beschlag wog kaum 0,5 Mgrm. und sollte also nach Regnault von $1^1/_2$ Lit. Luft aufgenommen werden können; nach $4^1/_2$ monatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war eine Verkleinerung desselben weder zu sehen noch mittelst der Wage nachzuweisen. Als aber eine Schale mit Goldchloridlösung in der Flasche neben dem Glasstreifen angebracht wurde, dauerte es nicht lange, bis die S. 461 u. f. besprochene Reduction des Goldes sich bemerkbar machte, d. h. die schon vorhandenen Dämpfe wurden absorbirt und gaben dadurch für eine neue Menge desselben Raum. Der Beschlag verschwand auch jetzt deutlich aber langsam, so dass die Verdunstung beinahe 3 Wochen in Anspruch nahm, was vielleicht darin liegt, dass das Quecksilber hier weniger fein als in dem Niederschlage vertheilt ist und mit grösserer Adhäsion am Glase hängt. Aus allem scheint aber hervorzugehen, dass die atmosphärische Luft nicht so viel Quecksilberdampf, wie von Regnault gefunden, aufnehmen kann. Neuerdings haben auch Hagen und Herz für die Tension der Quecksilberdämpfe bei 20° einen bedeutend kleineren Werth als Regnault gefunden.

eine reichliche Menge des Niederschlages und in deren hinterstem Theile ein Goldblech so angebracht war, dass der Luftstrom denselben bestreichen musste, saugen; der dunkle Niederschlag wurde wie gewöhnlich gelb, auf dem Golde war aber nicht die geringste Andeutung einer Amalgamierung zu entdecken. In einer 3 Lit.-Flasche wurden zwei, mittelst einer Korkscheibe von einander getrennte Glasscheiben aufgehängt (S. 457), von denen eine auf der Aussenseite mit dem Niederschlage bestrichen war, während auf der anderen einige Goldblättchen mittelst Gummiwasser lose angeklebt waren; die Flasche wurde danach beinahe 7 Wochen sich selbst überlassen; der Niederschlag blieb aber dunkel, und das Blattgold goldgelb, das Quecksilber hatte sich also nicht verflüchtigt und sich nicht mit dem Golde verbunden, war dagegen ruhig im Niederschlage geblieben.[1]) Was mit dem metallischen Golde nicht gelungen war, gelang aber überraschend leicht bei Verwendung seines Chlorides, indem eine wässrige Lösung desselben Quecksilberdämpfe absorbirt ganz wie concentrirte Schwefelsäure Wasserdämpfe absorbirt. Dabei wird das Goldchlorid unter Bildung von Quecksilberchlorid und metallischem Golde reducirt. Es kann das Salz als normales Chlorid oder als Goldchloridchlorwasserstoff benutzt werden, es darf aber nicht Salpetersäure enthalten, wenn es empfindlich sein soll (siehe Anmerkung S. 462). Ich benutzte gewöhnlich eine Lösung des normalen Salzes, welche ca. 1 % Gold enthielt.

Einige Versuche werden zeigen, wie empfindlich dieses Reagens für Quecksilberdämpfe ist. 1. Ein Glasstreifen mit kaum 1 Mgrm. des Niederschlages wurde in einer 3 Lit.-Flasche aufgehängt, und nach 12 Tagen, während welcher Zeit der kleine dunkle Fleck nur seine Farbe ins schwach

[1]) Mit Rücksicht auf die Angabe Faraday's, dass Blattgold amalgamirt wurde, wenn es zwei Monate in einer Flasche, deren Boden mit Quecksilber bedeckt war aufgehängt wurde, füge ich noch bei, dass, als nach dem Schluss des Versuches die Glasstreifen aus der Flasche herausgenommen wurden und also näher besichtigt werden konnten, auf dem Golde ein einziger ganz kleiner weisser Quecksilberfleck zu sehen war.

Grünliche geändert hatte, wurden einige Cubikcentimeter Goldchloridlösung in die Flasche gegossen. Am zweiten Tage danach flossen kleine, goldglänzende Häutchen auf der Flüssigkeit herum und der Fleck war dann auch gelb geworden. — 2. Ein kleines Becherglas mit blankem Quecksilber wurde in ein Literglas gebracht; nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dasselbe herausgenommen und durch einen Porzellantiegel mit einigen Cubikcentimetern Goldchlorid ersetzt. Nach 10 Minuten trat das reducirte Gold als bläuliche Flecken und Streifen auf dem weissen Porzellan hervor. (Glas eignet sich wegen seiner Durchsichtigkeit nicht bei so feinen Reactionen.) — 3. Auf eine Glasplatte wurden zwei kleine $1^1/_2$ Cm. tiefe Porzellanschalen gestellt, die eine enthielt eine Kleinigkeit blanken Quecksilbers die andere Goldchlorid, und darüber eine Glasglocke von $^1/_2$ Lit. Volumen angebracht; 10 Minuten nachher waren blaue Flecken auf dem Porzellan zu sehen. Selbst die geringe Menge Quecksilberdämpfe, die bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten von $^1/_2$ Lit. Luft aufgenommen werden kann (siehe S. 460 Anm.), kann also durch Goldchlorid nachgewiesen werden.[1])

---

[1]) Folgende Beispiele von der Brauchbarkeit des Goldchlorids als Reagens für Quecksilberdämpfe theile ich noch mit, da sie wohl verdienen bekannt zu werden.

1. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei niedriger Temperatur kann nach der oben unter 2 erwähnten Methode nachgewiesen werden, wobei jedoch eine kleine Aenderung nöthig ist, damit die Goldchloridlösung nicht gefriere. Es wurde ein 3 Literglas (hier wie überall bei ähnlichen Versuchen mit Glasstöpsel) in eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gestellt, und, als nach dem Verlauf einer Stunde das darin angebrachte Thermometer $-8°$ zeigte, ein kleines Becherglas mit ca. 50 Grm. blanken Quecksilbers darin angebracht. Nach weiteren 2 Stunden wurde dieses wieder herausgenommen; das Thermometer zeigte fortwährend $-8°$. Das grosse, jetzt also leere Glas, wurde aus der Kältemischung entfernt und ein Tiegel mit Goldchlorid in dasselbe gebracht. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur waren bläuliche Flecken und Streifen auf dem Porzellan zu sehen, ein Beweis dafür, dass die Luft im Glase bei $-8°$ Quecksilberdämpfe aufgenommen hatte. Der Versuch wurde mit demselben Resultate wiederholt.

Mittelst Goldchlorid gelingt es nun leicht, auf ähnliche Weise das entweichende Quecksilber nachzuweisen. Wie

---

2. Dass Quecksilber, welches mit Wasser bedeckt ist, dennoch Dämpfe an die umgebende Luft bei gewöhnlicher Temperatur abgeben kann, habe ich auf verschiedene Weise nachgewiesen. In ein 3 Literglas, welchem ich, um leichter die Versuchsobjecte hineinbringen und herausnehmen zu können, eine liegende und feste Stellung gab, wurde zunächst ganz dicht am Boden ein Porzellantiegel mit einigen Cubikcentimetern normaler Goldchloridlösung gestellt. Nachdem das Glas so 12 Tage im Dunkeln gestanden hatte, während welcher Zeit nicht die geringste Spur von blauen oder ähnlichen Streifen auf dem Porzellan hervortrat, wurde eine Porzellanschale mit blankem Quecksilber und darüber stehendem Wasser in den vorderen Theil desselben gebracht und das geschlossene Glas wieder ins Dunkele gestellt. Das Quecksilber wog 50 Grm. und seine Oberfläche hatte einen Durchmesser von 3 Cm., das Wasser wog 15 Grm. und stand über dem Quecksilber in einer Höhe von 1 Cm. Nach 3 Tagen war ein schwacher, bläulicher Ring auf dem Porzellan über der Goldlösung, da nämlich, wo die Flüssigkeit sich an der Tiegelwand aufwärts gekrümmt hatte, zu sehen. Dieser Ring nahm in der Folge gleichmässig zu, und als nach 14 Tagen bei dem Abschlusse des Versuchs der Tiegel herausgenommen und sein Inhalt näher untersucht wurde, waren auf der Flüssigkeit eine Menge ganz kleiner Goldhäutchen, aber bei richtiger Stellung des Auges direct sichtbar, und unter der Lupe konnte man auch die blaue Abscheidung als aus solchen bestehend erkennen, nachdem sie nachher durch etwas Wasser von den Tiegelwänden losgelöst wurde. — Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass, wenn es auch bei diesem und anderen ähnlichen Versuchen, die unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellt sind, unbestreitbar ist, dass Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Wasserschicht von ganz ansehnlicher Höhe verdunsten kann, seine Flüchtigkeit doch unter diesen Umständen viel geringer ist, als bei directem Luftzutritt. Die bei einem solchen Versuche reducirte Goldmenge liegt deshalb auch weit unter dem Wägbaren, sie ist gewiss viel geringer als $^1/_{1000}$ Mgrm., denn sie erscheint sehr klein neben einem Quadratmillimeter Blattgold, dessen Gewicht doch nur 0,0028 Mgrm. beträgt.

Zusatz 1868. Es ist nach dem oben Mitgetheilten verständlich, dass der schwarze Natronniederschlag durch sehr langes Aufbewahren unter Wasser in einem offenen Becherglase gelb werden kann; während das Quecksilberoxydul sich in Oxyd umsetzt, verdunstet das freie Quecksilber. Dass solches geschehen kann, geht aus einem im vorigen Jahre abgeschlossenen Versuch hervor, bei welchem der Niederschlag unter Wasser in einem geschlossenen 3 Lit.-Glase in völliger Dunkelheit neben Goldchlorid 2 Jahre hindurch aufgestellt gewesen war.

früher, wurde ein Glasstreifen mit dem dünn ausgebreiteten Niederschlage in eine 3 Lit.-Flasche hineingehängt; diese

---

Die Reduction der Goldlösung hielt fortwährend mit dem Gelbwerden des Niederschlages gleichen Schritt.

3. Ich habe mich auch durch wiederholte Versuche davon überzeugt, dass die Zinnamalgambelegung der gewöhnlichen Spiegel, selbst wenn diese sehr alt sind, Quecksilberdämpfe abgiebt. Ich brachte in ein 3 Lit.-Glas ein ca. 70 Quadratcentim. grosses Stück eines neueren Spiegels und einen Porzellantiegel mit Goldchlorid. Ein paar Stunden danach waren schon auf dem Porzellan bläuliche Flecken vorhanden, und einige Tage nachher flossen goldglänzende Häutchen auf der Flüssigkeit herum. Bei einem andern, zweimal so grossen Stück eines sehr alten Spiegels war erst 24 Stunden nach dem Anfange des Versuchs ein schwacher bläulicher Rand auf dem Tiegel zu bemerken, er nahm aber wie gewöhnlich nach und nach zu, und als der Versuch nach 14 Tagen abgeschlossen wurde, war eine Menge kleiner Goldhäutchen auf der Lösung wahrzunehmen.

Für alle solche Versuche sind Porzellantiegel besser geeignet als Schalen, unter anderm auch deswegen, dass sie durch Ausglühen von möglichen Spuren organischer Substanz befreit werden können. Es wurden meist solche von 15 Ccm. Grösse verwendet. Auf ihren steilen blanken Seiten ist der blaue Farbenton auch sehr deutlich wahrzunehmen. — In solchen Fällen, wo nur eine schwache Reaction zu erwarten ist, muss das Reagens mittelst einer sorgfältig gereinigten Pipette aus der Aufbewahrungsflasche herausgenommen werden. Dasselbe direct aus der Flasche zu giessen, ist nicht zu rathen, da Staub und dergleichen sich leicht auf die Mündung der Flasche absetzen kann. Selbst bei Beobachtung dieser Massregel, und selbst wenn der Tiegel augenblicklich und allein in das Versuchsglas gebracht wird, kann man aber dennoch, allerdings seltener bei dem sauren als bei dem neutralen Goldsalze, nach 1 bis 2 Tagen einige ganz kleine Flocken, wie einen Punkt oder einen kleinen Fleck mitten auf der Oberfläche der Flüssigkeit finden. Ich kann die Ursache hierzu nicht bestimmt angeben, da ich aber nichts derartiges bei dem Reagens bemerkt habe, so lange es in der Aufbewahrungsflasche war, so vermuthe ich, dass Spuren von organischen Substanzen in der Luft daran Schuld sind, denn auch wenn die Gläser weit vom Laboratorium entfernt, im Garten mit Luft gefüllt wurden oder bei Verwendung des chlorwasserstoffsauren Salzes konnte sich dieser Fleck bilden. Eine blaue Ausscheidung, welche immer die Form ist, in welcher sich die Reaction der Quecksilberdämpfe zuerst bemerkbar macht, habe ich bei den vielen Versuchen, welche ich anstellte, um die Ursache der erwähnten Erscheinung zu erfahren, niemals beobachtet, und diese ist ausserdem so schwach und bleibt bei weiterem Stehen im Dunkeln stets so unverändert, dass sie

liess ich 10 Tage im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügte jetzt Goldchloridlösung hinzu und liess das Ganze unter denselben Umständen ruhig stehen. Am zweiten Tage hatte sowohl die Bildung eines gelben Ringes als die Reduction der Goldlösung angefangen, und nach 20 Tagen war die ganze Menge des Niederschlages gelb geworden, ganz als ob sie in der freien Luft geblieben wäre. Die Lösung wurde jetzt herausgespült, das überschüssige

zu Irrthümern bei den besprochenen Versuchen gar keine Veranlassung geben kann. Ich erwähne dieselbe wesentlich nur, damit andere Chemiker, bei Wiederholung meiner Versuche, darauf aufmerksam geworden, nicht etwa glauben sollen, dass sie meiner Aufmerksamkeit entgangen wäre. Vorsichtiger Weise lässt man aber doch die Tiegel mit der Goldlösung einige Tage allein im Versuchsglase im Dunkeln stehen, ehe man die zu untersuchenden Objecte hineinbringt (s. z. B. oben 2). Glasglocken und ähnliche Geräthschaften, wo organische Stoffe als Dichtungsmaterial in Verwendung kommen, sind deswegen für diese Versuche nicht so zweckmässig wie Gläser mit eingeschliffenen Stöpseln.

Dass die erwähnten blauen Abscheidungen aus reducirtem Golde bestehen, ist schon S. 463, Anm. 2 nachgewiesen, und geht auch daraus hervor, dass sie, wenn ihnen durch längeres Fortsetzen des Versuches Gelegenheit dazu geboten wird, dann bräunlichgelb bis gelb und metallglänzend werden; doch erinnere ich daran, dass man auch durch Reduction einer Goldlösung mittelst schwefliger Säure oder Oxalsäure in einer Porzellanschale auf derselben blaue Absetzungen erhalten kann. Dass sie blau sind, obgleich sie bei auffallendem Lichte gesehen werden, erkläre ich dadurch, dass man, so lange sie so ausserordentlich dünn sind, durch dieselben die weisse, helle Porzellanfläche sieht, und erst wenn sie dicht geworden sind, wird das Auge durch das von ihnen zurückgeworfene gelbe Licht beeinflusst. Ich bin deswegen auch der Meinung, dass Gold nur blaues Licht durchlässt, und dass die grünliche Farbe, welche man sieht, wenn Blattgold dicht vor das Auge gehalten wird, dadurch bedingt ist, dass man gleichzeitig Eindruck von den durchgelassenen blauen und den gelben Strahlen, die von den dichteren Goldpartikeln reflectirt sind, erhält.

An dieser Stelle soll die Bemerkung Platz finden, dass auch Silbernitrat und Platinchloridlösungen Quecksilberdampf aus der umgebenden Luft absorbiren und dadurch Abscheidung von Silber, resp. Platin geben können. Ich brachte in ein 3 Lit.-Glas einen Glasstreifen mit einem schwachen Quecksilberbeschlag und einen Porzellantiegel mit der betreffenden Lösung. Nach 2 Stunden hatten sich auf der Silberlösung kleine silberweisse und auf der Platinlösung platingraue Häutchen gebildet.

Goldchlorid mittelst Oxalsäure reducirt, und das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde wie gewöhnlich durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Reagircylinder geprüft, wodurch eine sehr schöne Quecksilberreaction, sowohl Beschlag als Tropfen, erhalten wurde.

Hierdurch zeigte sich ein Weg für die directe quantitative Bestimmung des freien Quecksilbers und dadurch für die Berechnung der zwei übrigen Bestandtheile, des Oxyds und des Oxyduls; denn Quecksilber und Quecksilberoxyd müssen, da sie ursprünglich als Quecksilberoxydulsalz vorhanden waren, in dem Gewichtsverhältnisse 200:216 vorhanden sein; die Menge des Oxyds kann also aus derjenigen des freien Metalls berechnet werden. Wenn man dann das Gewicht entweder des in Arbeit genommenen Niederschlages oder des gelben Restes (d. h. die ganze Menge des Quecksilberoxyds nach der Oxydation an der Luft) und das Quecksilber bestimmt hat, welches wiederum auf zweierlei Weise geschehen kann, nämlich entweder durch die Menge des reducirten Goldes, indem die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$2\,AuCl_3 + 3\,Hg = 2\,Au + 3\,HgCl_2$$

erfolgt, oder direct in dem nach der Ausscheidung des Goldes erhaltenen Filtrat, so hat man alle für die Berechnung des Oxyduls nöthigen Werthe — alles unter der Voraussetzung, dass das Quecksilberoxydul nicht bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln zerlegt wird. Ich habe zwei solcher Analysen von Niederschlägen aus verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

A. Eine unbestimmte Menge des frischen, bloss ausgewaschenen Niederschlages wurde auf einem gewogenen Glasstreifen ausgestrichen und in die Flasche gebracht. Nachdem die Flasche einige Zeit wie gewöhnlich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen gewesen war, wurde Goldchlorid zugegeben. Als der Niederschlag nach neuem Hinstellen gelb geworden war, wog er 0,085 Grm. Das reducirte Gold betrug 0,0108 Grm. Das überschüssige Goldchlorid wurde mit Oxalsäure gefällt,

abfiltrirt, und im Filtrate das Quecksilber mittelst H_2S als Sulfid gefällt. Dieses wog 0,0195 Grm., 0,0168 Grm. Quecksilber entsprechend, was mit der gefundenen Goldmenge gut übereinstimmt, indem

$$2Au : 3Hg = 394 : 600 = 0{,}0108 : 0{,}01645.$$

Wenn man das reducirte Gold der Berechnung zu Grunde legt, so erhält man die folgenden Zahlen:

Freies Quecksilber, 0,0108 Grm. Gold entsprechend	0,01645	Grm.	oder 16,6	%
Quecksilberoxyd, 0,01645 Grm. freien Quecksilbers entsprechend	0,0178	„	„ 18,0	„
Quecksilberoxydul, 0,085—0,0178 = 0,0672 Grm. Quecksilberoxyd entsprechend .	0,0647	„	„ 65,4	„
	0,09895	Grm.	100,00	%

Wird auf ähnliche Weise das direct gefundene Quecksilber der Berechnung zu Grunde gelegt, dann sind die Zahlen:

Freies Quecksilber	0,0168	Grm.	oder 16,9	%
Quecksilberoxyd, 0,0168 Grm. freien Quecksilbers entsprechend	0,0181	„	„ 18,2	„
Quecksilberoxydul, 0,085—0,0181 = 0,0669 Grm. Quecksilberoxyd entsprechend .	0,0644	„	„ 64,9	„
	0,0993	Grm.	100,00	%

Das ursprünglich unbekannte Gewicht des in Arbeit genommenen Niederschlages war also, dem Durchschnitte der beiden Bestimmungen zufolge, 0,0991 Grm. Der gelbe Rest, der durch Luftzutritt erhalten war und der 0,085 Grm. wog, betrug also 85,8 % (vergl. S. 455).

B. Um eine grössere Substanzmenge in Arbeit nehmen zu können, wurde der Niederschlag diesmal auf ein gewogenes Uhrglas gebracht. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wog er 0,532 Grm. Ich liess denselben zuerst zur vorläufigen Oxydation einen Monat hindurch unter einer mit Wasser abgesperrten Glasglocke mit atmosphärischer Luft stehen; er nahm in dieser Zeit nicht unbeträchtlich an Gewicht zu, nämlich 0,01 Grm., und hätte wohl durch längeres Stehen noch mehr zugenommen. Darauf wurde das Uhrglas mit der Substanz auf einem Glasfusse in einer

3 Lit.-Flasche, deren Boden mit Goldchlorid bedeckt war, aufgestellt. Nach Verdunsten des Quecksilbers u. s. w., wozu 10 Wochen erforderlich waren, wog der gelbe Rest 0,494 Grm. = 92,9 % (vergl. S. 455); dieser wurde mit verdünnter kalter Salzsäure geprüft und hinterliess nur 0,011 Grm. ungelösten Quecksilberchlorürs. Das reducirte Gold wog 0,0325 Grm. und das aus der Lösung gefällte Quecksilber betrug also 0,0487 Grm.

Wird das reducirte Gold der Berechnung zu Grunde gelegt, so erhält man:

Freies Quecksilber, 0,0325 Grm. Au entsprechend	0,0495 Grm.	oder	9,3 %
Quecksilberoxyd, 0,0495 Grm. Hg entsprechend	0,0535 „	„	10,06 „
Quecksilberoxydul, 0,532—(0,0495+0,0535)	0,429 „	„	80,64 „
	0,532 Grm.		100,00 %

Indem man von dem direct bestimmten Quecksilber ausgeht, erhält man:

Freies Quecksilber	0,0487 Grm.	oder	9,15 %
Quecksilberoxyd, 0,0487 Grm. Hg entspr.	0,0526 „	„	9,89 „
Quecksilberoxydul, 0,532—(0,0487+0,0526)	0,4307 „	„	80,96 „
	0,532 Grm.		100,00 %

Als Durchschnitt der beiden Berechnungen findet man also, dass das Quecksilberoxyd 9,98%, das Quecksilberoxydul 80,80 % beträgt, was ganz gut damit übereinstimmt, dass der gelbe Rest 92,9 % betrug; denn den 80,80 Gewichtstheilen Quecksilberoxydul entsprechen 83,91 Gewichtstheile Oxyd, und 100 Theile des Niederschlages sollten also nach der Oxydation des Oxyduls und Verdunstung des freien Quecksilbers 83,91 + 9,98 = 93,89 Gewichtstheile Quecksilberoxyd geben. Das Mischungsverhältniss der Bestandtheile wird also annähernd gleich gefunden, sei es dass man bei der Berechnung wie hier von dem Gewicht des angewandten Niederschlages oder von der Menge des gelben Restes ausgeht.

Diese Analysen zeigen, was schon S. 455 angedeutet ist, dass die näheren Umstände, unter denen der Niederschlag gebildet wird, Einfluss auf das Mischungsverhältniss seiner Bestandtheile ausüben müssen. Dieses haben wohl

auch diejenigen Forscher gemeint, welche Methoden zur Darstellung des Quecksilberoxyduls angegeben haben, indem sie sich jedoch in dieser Hinsicht nur darauf stützten, dass der Niederschlag mehr oder weniger leicht durch Reibung Quecksilberkugeln geben konnte und mehr oder weniger löslich in Essigsäure und unlöslich in Salzsäure war. Solche Proben geben aber, was die quantitative Zusammensetzung betrifft, nur sehr wenig Auskunft; denn das Resultat hängt wesentlich davon ab, wie fein vertheilt das Quecksilber ist, und wie lange die betreffende Behandlung fortgesetzt wird. Durch dieselben kann man also nicht erwarten, zur Kenntniss der Umstände, welche die nähere Beschaffenheit des Niederschlages bestimmen, zu gelangen, und auch nicht zu erfahren, ob es überhaupt möglich ist, ein reines Quecksilberoxydul darzustellen. Dagegen erscheint es jetzt möglich, durch die oben angewiesenen Wege diese und mehrere andere Fragen, die Eigenschaften dieser Verbindung betreffend, zu beantworten. Von solchen hebe ich nur die noch offene Frage hervor, ob das Quecksilberoxydul ohne Zersetzung einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden kann, welche Frage nicht dadurch beantwortet ist, dass es, wie oben S. 455 nachgewiesen, bei dieser Temperatur höher oxydirt werden kann, denn es ist ja die Möglichkeit vorhanden, dass ein Theil desselben zersetzt, ein anderer Theil dagegen oxydirt wird.[1]) Dieses ist auch in der That der Fall; denn der gelbe Rest, das Oxyd, welches der Natronniederschlag giebt, wenn er im Dunkeln bei 100° der Luft ausgesetzt wird, ist kleiner, als wenn die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Ich habe nicht wenige Versuche hierüber mit Niederschlägen von verschiedenen Darstellungen auf die Weise ausgeführt, dass ich einen Theil des Präparates, auf einer Glasplatte dünn ausgestrichen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen, im Dunkeln bei Zimmertemperatur zur Oxydation liegen liess, während ein

[1]) Dafür, dass eine Zersetzung und eine Oxydation bei demselben Stoffe gleichzeitig stattfinden können, giebt uns das Kaliumchlorat ein wohlbekanntes Beispiel; beim Schmelzen desselben zersetzt sich ein Theil in Chlorkalium und Sauerstoff, während ein anderer Theil durch Oxydation in Hyperchlorat übergeht.

anderer Theil desselben Niederschlags bei 100° behandelt wurde, bis jeder Theil ganz gelb und die Gewichte constant geworden waren, was, wie früher erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° dagegen ziemlich schnell geht (S. 450 und 455). Das Resultat war immer insofern das gleiche, als das gelbe bei 100° erhaltene Residuum kleiner, als das bei Zimmertemperatur erhaltene war, und, was ich wieder hervorheben muss, mehr betrug, als wenn die ganze Menge des Quecksilberoxyduls zersetzt gewesen wäre, also mehr als 51,9 % (S. 455). So gab z. B. ein aus salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Zusatz von überschüssigem Natronhydrat dargestellter Niederschlag nach 24 stündigem Stehen bei 100° 60,1 % des gelben Produktes, dagegen bei 2 monatlichem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur 71,3 %, und dieser letzte Rest wurde, als er nach dem Wägen 24 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt würde, nur auf 70,4 % reducirt. Die übrigen Versuche ergaben dasselbe, nur mit einem anderen, bald grösseren, bald kleineren Unterschiede zwischen den gefundenen Procenten, indem die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Niederschläge hier zur Geltung kommen müssen. Alles dieses zeigt deutlich, dass der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur eine solche Veränderung erleidet, dass Wärme danach keinen so grossen Einfluss wie auf den frischen Niederschlag ausübt, d. h. die Oxydation findet in grösserem Umfange als bei 100° statt, und wie wir geschlossen haben, dass nicht alles Quecksilberoxydul bei 100° zersetzt wird, da der gelbe Rest in diesem Falle nicht über 51,9 % betragen könnte, so müssen wir andererseits auch schliessen, dass ein Theil desselben zersetzt wird; denn sonst müsste der gelbe, bei 100° erhaltene Rest ebenso gross, als der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene, sein.

Aus den obigen Mittheilungen ergiebt sich folgendes:

1. Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze ist nicht ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein (Guibourt), sondern er besteht ursprünglich aus Quecksilberoxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd. Das

Mischungsverhältniss ist ein sehr verschiedenes. Es sind bis gegen 81% Quecksilberoxydul in demselben gefunden worden.

2. Besagter Niederschlag wird, wenn er der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird, sowohl im Lichte als im Dunkeln oxydirt, indem das Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd übergeht. In abgesperrter Luft behält er dabei seine ursprüngliche dunkle Farbe, da das darin enthaltene Quecksilber, welches nicht verdunsten kann, die helle Farbe des Quecksilberoxyds deckt. Bei ungehindertem Zutritt der Luft wird er dagegen gelb, indem das freie Quecksilber verdunstet. — Sowohl die Oxydation als die Verdunstung schreitet bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vorwärts. — In einer abgesperrten Luftmenge vermag der feuchte Niederschlag beinahe die ganze Menge des vorhandenen Sauerstoffs zu absorbiren.

3. Bei 100° schreiten die erwähnten Aenderungen schneller vorwärts; bei dieser Temperatur und freiem Luftzutritt wird deshalb der Niederschlag bald gelb. Der gelbe Rest ist hier kleiner als unter obigen Bedingungen, da ein Theil des Quecksilberoxyduls zerlegt, ein anderer Theil oxydirt wird.

4. Das in dem Niederschlage enthaltene freie Quecksilber kann quantitativ mittelst Goldchlorid auf die unten unter 8 angedeutete Weise bestimmt werden. Die Mengen der beiden anderen Bestandtheile sind dann durch Berechnung leicht zu finden.

5. Flüssiges Quecksilber kann eine so bedeutende Menge Quecksilberoxyd aufnehmen, dass eine salbenähnliche Mischung entsteht. Es vermag gleichfalls andere specifisch schwere Metalloxyde aufzunehmen. Dass gewöhnliches Quecksilber an der Luft matt wird, braucht nicht der Einwirkung des Sauerstoffs auf gelöste fremde Metalle zugeschrieben zu werden.

6. In dem fein zertheilten Zustande, worin das Quecksilber in diesen Niederschlägen vorhanden ist, erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation an der Luft.

7. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag eine abgesperrte Luftmenge nur einen sehr geringen Theil derjenigen

Menge Quecksilberdämpfe aufzunehmen, welche nach anderen Bestimmungen der Sättigungscapacität derselben entsprechen sollte.

8. Quecksilberdämpfe werden leicht von Goldchlorid absorbirt, und reduciren das Gold aus demselben (4). Die Reaction ist so fein, dass die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur auf diese Weise innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Dadurch ist u. a. auch die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei -8^0 und unter Wasser nachgewiesen worden.

Quecksilberdämpfe reduciren ebenfalls Silbernitrat und Platinchlorid.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

II. Abhandlung.

Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure und ihre Derivate;

von

Th. Curtius und Franz Koch.

Chlorhydrate der Asparaginsäureäther.

Die salzsauren Aether der leicht zugänglichen Asparaginsäure[1]) sind leider nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen. Die doppelt alkylirte Säure, welche man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhält, giebt allein beständige Diazoverbindungen. Die Verbindungen sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Asparaginsäurediäthyläther-Chlorhydrat

$$\begin{matrix} CHNH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} \quad HCl.$$

Sternförmig gruppirte Nädelchen aus Alkohol, welche bei 95° erweichen. Zerfliesst an der Luft.

---

[1]) Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294; Koch: Inauguraldissertat., Klausenburg 1885.

0,4759 Grm. gaben 0,3133 Grm. AgCl + 0,0020 Grm. Ag = 0,315957 Grm. HgCl; entspr. 0,7816 Grm. Cl.

Ber. auf $C_8H_{16}NO_4Cl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	15,74 % Cl	16,43 % Cl.

Asparaginsäuredimethyläther-Chlorhydrat. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hygroskopischen Prismen, welche nicht ganz rein erhalten werden konnten.

Asparaginsäuremonoäthyläther-Chlorhydrat

$$\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} \cdot HCl.$$

Wird bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure erhalten. Lange, farblose Nadeln, welche bei 199°—200° schmelzen.

0,2704 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 20° und 766 Mm. 19 Ccm. N; entspr. 0,02041 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_{12}NO_4Cl$:		Gefunden:
N = 14	7,087 % N	7,55 % N.

Asparaginsäuremonoäthyläther-Halbchlorhydrat $\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} + {}^1/_2\,HCl$ ist das einzige salzsaure Salz eines Asparaginsäureäthers, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol keine Veränderung zu erleiden scheint. Man erhält es, wenn man den unreinen salzsauren Diäthyläther mit wenig kohlensaurem Natron versetzt. Lange Prismen, welche bei 180°—181° schmelzen.

0,8213 Grm. gaben 0,34997 Grm. AgCl; entspr. 0,08658 Grm. Cl.

0,1072 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 713 Mm. 8 Ccm. N; entspr. 0,008480 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1606 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,2363 Grm. CO_2 und 0,0896 Grm. H_2O; entspr. 0,06445 Grm. C u. 0,009954 Grm. H.

Ber. auf $(C_6H_{11}NO_4)_2HCl$:		Gefunden:
C_{12} = 144	40,16 % C	40,14 % C
H_{23} = 23	6,41 „ H	6,20 „ H
N_2 = 28	7,81 „ H	7,91 „ N
O_2 = 128	35,72 „ O	35,21 „ O
Cl = 35,5	9,90 „ Cl	10,54 „ Cl
M = 358,5	100,00 %	100,00 %

Diazobernsteinsäure und Diazosuccinaminsäure.

Diazobernsteinsäureäther[1] $\begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix}$

Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureäthers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte, alkoholische Lösung der Asparaginsäureäther auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup 3 bis 4 Wochen[2] über Aetzkali stehen lässt. Die Lösung des Diäthyläthers erstarrt bald zu einer sich fettig anfühlenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyläther erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadelförmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit keine wesentliche Gasentwicklung zeigen. Man verfährt ganz wie bei der ausführlich mitgetheilten Darstellung des Diazoessigäthers.[3] Das restirende dunkelgelbe Oel wird durch getrocknete, auf 30°—40° erwärmte Luft schliesslich gänzlich von Aether befreit.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureäther aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethyläther bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem, angenehm ätherischem Geruche. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig.

Die Ausbeute an Diazobernsteinsäureäther aus den oben beschriebenen Asparaginsäurederivaten beträgt bis zu 50% der Theorie. Kaum mehr als $^3/_4$ des Rohproduktes besteht nach wiederholt ausgeführten Stickstoffbestimmungen auf nassem Wege[4] aus Diazobernsteinsäureäther. Die verunrei-

[1] Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294.

[2] Lässt man diesen Syrup sehr lange über Kali stehen, so zersetzen sich die Aether wieder unter Bildung von Produkten, welche nur noch sehr wenig Diazoverbindung geben.

[3] Dies. Journ. [2] 38, 401 u. folg.

[4] Das. S. 417.

nigenden Bestandtheile sind Fumarsäureäther (daneben wahrscheinlich Aepfelsäureäther), Alkohol und Azinbernsteinsäureäther.[1]) Man kann rohen Diazobernsteinsäureäther nicht lange unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt er sich sehr schnell.

Da die Aether der Diazobernsteinsäure nicht analysirt werden konnten, wurden dieselben, analog der Bildung von Diazoacetamid aus Diazoessigäther, mittelst wässrigen Ammoniaks in die leicht rein zu erhaltenden, vortrefflich charakterisirten Diazosuccinaminsäureäther übergeführt. Hierdurch, wie durch die später zu beschreibende Ueberführung von Diazobernsteinsäure durch reducirende Mittel in Asparaginsäure und Ammoniak wird zur Genüge bewiesen, dass dem Diazobernsteinsäureäther die Zusammensetzung $\begin{matrix} CN_2CO_2.R \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix}$ in der That zukommt, derselbe also analog der Bildung von Diazoessigäther ebenfalls durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus dem Nitrit des Asparaginsäureäthers entsteht.

Diazosuccinaminsäureäther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix}$.

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther, indem in letzterem ein Oxäthyl durch Amid ersetzt wird.

Darstellung. Diazobernsteinsäureäther wird, mit dem zweifachen Volumen concentrirtesten wässrigen Ammoniaks überschichtet, in einer verschlossenen Flasche eine Woche der Winterkälte ausgesetzt.

Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Zeit zu einem dichten Brei von gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureäther), welcher je nach der Reinheit der angewandten Substanz mit wenig oder mehr von einem braunen, sandigen Pulver (Fumaramid) untermischt ist. Man kocht die abgepresste Masse wiederholt mit Aether aus, wobei alle Diazo-

[1]) Siehe die später folgende Abhandlung über das Hydrazin.

verbindung in Lösung geht. Durch oftmaliges Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnt man eine weitere Menge Diazosuccinaminsäureäther, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort rein zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt im Vacuum ebenfalls noch Diazosuccinaminsäureäther in grossen Tafeln aus. — Die Ausbeute an Aethyläther betrug bis zu 40%.

Die Aether der Diazosuccinaminsäure sind gelbe, neutral reagirende Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche unter Gasentwicklung schmelzen, bei raschem Erhitzen jedoch verpuffen. Sie werden ziemlich schwierig von kaltem, leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diazosuccinaminsäureäther wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Diazosuccinaminsäuremethyläther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix}$

Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in mehr als zolllangen, goldgelben Prismen, welche bei 84° schmelzen.

0,1507 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,21145 Grm. CO_2 und 0,0648 Grm. H_2O; entspr. 0,05766 Grm. C und 0,007199 Grm. H.

0,1104 Grm. gaben bei 21° und 721 Mm. 27,5 Ccm. N, entspr. 0,02966 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_5H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C_5 = 60	38,22 % C	38,26 % C
H_7 = 7	4,45 „ H	4,77 „ H
N_3 = 42	26,76 „ N	26,86 „ N
O_3 = 43	30,57 „ O	30,11 „ O
M = 157	100,00 %	100,00 %

Diazosuccinaminsäureäthyläther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und bei 110°—112° unter Gasentwicklung schmelzen.

1. 0,0918 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 8° und 722 Mm. 20,0 Ccm. N; entspr. 0,02294 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1336 Grm. gaben bei 11° und 726 Mm. 28,4 Ccm. N; entspr. 0,0326 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2030 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3142 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O; entspr. 0,08569 Grm. C und 0,01044 Grm. H.

	Berechnet auf: $C_6H_8N_2O_3$		Gefunden: 2.	1.
C_6 =	72	42,10 % C	42,21 % C	—
H_8 =	9	5,26 „ H	5,14 „ H	—
N_2 =	42	24,57 „ N	24,41 „ N	24,99 % N
O_3 =	48	28,07 „ O	23,24 „ O	—
M =	171	100,00 %	100,00 %	—

Der Diazostickstoff der Verbindung wurde durch Kochen mit verdünntem HCl nach dem früher gegebenen Verfahren[1]) bestimmt.

0,1430 Grm. gaben bei 13° und 702 Mm. 20,4 Ccm. N; entspr. 0,02224 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_8N_2O_3$:		Gefunden:
N_2 = 28	16,38 % N	15,55 % N.

Diazobernsteinsäureäther und Wasser.[2])

Man durfte analog der Bildung von Glycolsäure aus Diazoessigsäure erwarten, dass Aepfelsäure entsteht, wenn man Diazobernsteinsäureäther mit Wasser kocht. In der That bildet sich aber wesentlich Fumarsäureäther, indem an Stelle des Stickstoffs kein Wasser aufgenommen wird. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CN_2CO_2.R \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix} + H_2O = C_2H_2 \begin{cases} CO_2.R \\ CO_2.R \end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Diazobernsteinsäureäther wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Kocht man den Methyläther mit Wasser anhaltend am Rückflusskühler, so entweicht lebhaft Stickstoff, und die entfärbte Flüssigkeit ist nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Der Körper ist Fumarsäuredimethyläther $C_2H_2 \begin{cases} CO_2CH_3. \\ CO_2CH_3 \end{cases}$ Er wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 417 u. folg.

[2]) Curtius u. Koch: Ber. 18, 1296.

mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen dreieckigen Tafeln, oder in feinen Prismen, welche bei 101°—102° schmolzen.

Den bekannten Eigenschaften des Körpers[1]) kann noch diejenige hinzugefügt werden, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aether schmerzhafte, rothe Anschwellungen an Augenlidern, Stirn und Nase erzeugt.

0,2900 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5313 Grm. CO_2 und 0,14525 Grm. H_2O; entspr. 0,1449 Grm. C und 0,01614 Grm. H.

Ber. auf $C_6H_8O_4$:		Gefunden:
$C_6 = 72$	50,00 % C	49,96 % C
$H_8 = 8$	5,55 „ H	5,56 „ H
$O_4 = 64$	44,45 „ O	44,48 „ O
$M = 144$	100,00 %	100,00 %

Lässt man den Aether mit starkem wässrigem Ammoniak überschichtet stehen, so geht er rasch in Fumaramid $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ über, welches sich als sandiges, schwer lösliches Pulver abscheidet.

Fumaramid krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus siedendem Wasser in kleinen, weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° sich unter Schwärzung zersetzen.

0,2059 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,81875 Grm. CO_2 und 0,0941 Grm. H_2O; entspr. 0,08692 Grm. C und 0,01046 Grm. H.

0,1992 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 11° und 722 Mm. 44,8 Ccm. N; entspr. 0,05072 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	42,10 % C	42,21 % C
$H_6 = 6$	5,26 „ H	5,08 „ H
$N_2 = 28$	24,57 „ N	25,45 „ N
$O_2 = 32$	28,07 „ N	27,25 „ O
$M = 114$	100,00 %	100,00 %

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Zersetzung von Diazobernsteinsäure, in welcher die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind,

[1]) Anschütz: Ber. 12, 2282.

Fumarsäure und nicht Maleïnsäure entsteht. Bei der Leichtigkeit, mit welcher jene Verbindungen ineinander übergehen, ist die Entstehung von Fumarsäure aus Diazobernsteinsäure allerdings nicht für die Formulirung der ersteren von Bedeutung.

Wir vermuthen, dass neben Fumarsäure partiell auch Aepfelsäure aus Diazobernsteinsäure durch Kochen mit Wasser entsteht. Die Zersetzungserscheinungen konnten nicht an ganz reiner Substanz beobachtet werden, aber es wurde stets weniger Fumarsäure erhalten, als man hätte erwarten sollen. Aus den syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge wurde Aepfelsäure noch nicht isolirt, wohl aber unsymmetrischer Azinbernsteinsäureäther.[1])

Diazosuccinaminsäureäther und Wasser.

Wasser wirkt auf Diazosuccinaminsäureäther unter Bildung von Malaminsäureäther, resp. freier Malaminsäure neben Fumaraminsäureäther ein. Beim Austritt des Stickstoffs wird also, wie bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigäther, Wasser aufgenommen. Bei der Zersetzung des Diazobernsteinsäureäthers haben wir wie gesagt neben Fumarsäureäther Aepfelsäureäther nicht isoliren können. Der Process vollzieht sich nach den Gleichungen:

I. $$\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Malaminsäureäther.}}{\begin{matrix} CH(OH)CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix}} + N_2.$$

II. $$\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix} + H_2O = C_2H_2\begin{cases} CONH_2 \\ CO_2.R \end{cases} + N_2 + H_2O.$$
Fumaraminsäureäther.

Die Zersetzung wurde in folgender Weise herbeigeführt. Reiner, krystallisirter Diazosuccinaminsäureäther wird in möglichst wenig Wasser gelöst und, da dieser Körper selbst durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird, der Beginn der Stickstoffentwicklung durch Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure eingeleitet. Die Reaction geht hierauf spontan

[1]) Siehe Anm. 1 Seite 475.

in der Kälte zu Ende. Die farblose Flüssigkeit wird von in geringer Menge ausgeschiedenen, schmierigen Substanzen abfiltrirt, die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, und die klare Lösung alsdann im Vacuum eingedunstet. Zunächst krystallisiren die schwerer löslichen Verbindungen der Fumaraminsäure, dann Malaminsäureäther, resp. freie Malaminsäure aus.

Bei der Zersetzung der Aethylverbindungen wurde vorwiegend Malaminsäure erhalten.

Malaminsäure $\begin{matrix} CH(OH)CONH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Die mit Baryt von Schwefelsäure befreite Lösung des zersetzten Diazosuccinaminsäureäthyläthers hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen Syrup, welcher erst auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure theilweise krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge abgesaugte Verbindung erwies sich als freie Malaminsäure, entstanden durch Verseifung entweder in Folge des Zusatzes von Schwefelsäure oder durch das Barytwasser. Die abgesaugte Mutterlauge enthielt sehr wahrscheinlich noch viel von dem nicht verseiften und offenbar sehr schwierig krystallisirenden Malaminsäureäthyläther. Die Säure wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,2065 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,2740 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O; entspr. 0,07473 Grm. C und 0,01155 Grm. H.

2. 0,1370 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1815 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O; entspr. 0,0495 Grm. C und 0,007499 Grm. H.

0,1515 Grm. gaben mit CuO verbrannt 14 Ccm. N bei 14° und 734 Mm.; entspr. 0,0159 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $CH(OH)CONH_2$ CH_2CO_2H		Gefunden: 1.	2.
C_4 =	48	36,08 % C	36,18 % C	36,13 % C
H_7 =	7	5,26 „ H	5,59 „ H	5,47 „ H
N =	14	10,52 „ N	—	10,50 „ N
O_4 =	64	48,14 „ O	—	47,90 „ O
M =	133	100,00 %	—	100,00 %

Malaminsäure krystallisirt in kurzen, dicken, farblosen Prismen, welche bei 146° schmelzen. Der Körper reagirt

lebhaft sauer und verbindet sich nicht mehr mit Schwefelsäure. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Beim Eindampfen des mit Wasser zersetzten Diazosuccinaminsäuremethyläthers schied sich zunächst Fumaraminsäuremethyläther in Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die sehr geringe Substanz reichte nicht zu einer vollständigen Analyse aus.

0,0495 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0840 Grm. CO_2; entspr. 0,62291 Grm. C.

Ber. auf $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CO_2CH_3\end{cases}$:	Gefunden:
46,51 % C	46,28 % C.

Um zu beweisen, dass die Substanz wirklich Fumaraminsäuremethyläther war, wurde der Rest der Verbindung in Fumaramid übergeführt. Nach dem Auflösen des Aethers in wässrigem Ammoniak schied sich nach wenig Augenblicken Fumaramid als schweres, unlösliches Pulver ab. Die Eigenschaften der gut charakterisirten Verbindung wurden schon weiter oben angegeben.

0,0425 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 745 Mm. 9,3 Ccm. N; entspr. 0,01042 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$:	Gefunden:
24,57 % N	24,53 % N.

Fumaraminsäuremethyläther $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CO_2CH_3\end{cases}$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Tafeln, welche bei 160°—162° unzersetzt schmelzen und im Rohr erhitzt unzersetzt sublimiren. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Die vom Fumaraminsäuremethyläther abfiltrirte Mutterlauge erstarrte erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einem krystallinischen Brei, welcher, abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich als Malaminsäuremethyläther erwies. Aus dem letzten Reste der Mutterlaugen schied sich dann ein Gemisch von freier Malaminsäure und Malaminsäuremethyläther aus, wie man

aus dem zwischen 90° und 146° liegenden Schmelzpunkt und der sauren Reaction des Produktes schliessen konnte.

Malaminsäuremethyläther $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\|\\CH_2COOCH_3\end{matrix}$.

0,1345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2000 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O; entspr. 0,05454 Grm. C und 0,0085 Grm. H.

0,0735 Grm. gaben bei 16° und 747 Mm. 6,2 Ccm. N; entspr. 0,007104 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\|\\CH_2COOCH_3\end{matrix}$:		Gefunden:
$C_5 = 60$	40,83 % C	40,58 % C
$H_9 = 9$	6,12 „ H	6,32 „ H
$N = 14$	9,52 „ N	9,66 „ N
$O_4 = 64$	43,53 „ O	43,44 „ O
$M = 147$	100,00 %	100,00 %

Der Körper krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, welche bei 105° schmelzen, und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind.

Diazosuccinaminsäureäther und organische Säuren.

Wie durch die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigäther acidylirte Glycolsäureäther entstehen[1]), so bilden sich durch die Einwirkung derselben Agentien auf die Derivate der Diazobernsteinsäure acidylirte Aepfelsäuren. Der Process vollzieht sich, wenn R „Acetyl" oder „Benzoyl" bezeichnet, nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\C=N_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + R.OH = \begin{matrix}COOH\\|\\C\begin{matrix}H\\O.R\end{matrix}\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + N_2.$$

Durch Einwirkung organischer Säuren auf Diazobernsteinsäure und ihre Abkömmlinge entstehen keine Derivate der Fumarsäure, wie bei der Einwirkung von Wasser auf dieselben Verbindungen.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Benzoësäure. — Benzoësäure und Diazosuccinaminsäureäthyläther wirken bei 140°—150° unter lebhafter Stickstoffentwicklung

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 426.

aufeinander ein. Der röthlich gefärbte, zähflüssige Rückstand wurde durch Aether aufgenommen, mit Soda geschüttelt, und die ätherische Lösung langsam verdunstet. Der zurückbleibende Krystallbrei wurde abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Verbindung ist beträchtlich. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung eines Benzoylmalaminsäureäthyläthers.

1. 0,207 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1058 Grm. H_2O; entspr. 0,01176 Grm. H.

2. 0,163 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3496 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O; entspr. 0,09535 Grm. C und 0,009554 Grm. H.

0,4083 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 740 Mm. 20 Ccm. N; entspr. 0,02291 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{matrix}CH(OC_6H_5CO)CONH_2\\ \vert\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$:		Gefunden: 1.	2.
C_{13} = 156	58,87 % C	—	58,49 % C
H_{15} = 15	5,66 „ H	5,68 % H	5,86 „ H
N = 14	5,28 „ N	—	5,61 „ N
O_5 = 60	30,19 „ O	—	30,04 „ O
M = 265	100,00 %	—	100,00 %

Benzoylmalaminsäureäthyläther

$$\begin{matrix}CH(OC_6H_5CO)CONH_2\\ \vert\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

krystallisirt aus Aether in schön ausgebildeten, farblosen, klinobasischen Krystallen von den scheinbaren Formen eines Rhomboëders, welche bei 96°—97° schmelzen. Der Aether ist in Wasser ziemlich leicht löslich, desgleichen in Aether und Alkohol. Er reagirt neutral, hat aber noch schwach basische Eigenschaften. Er löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure auf; das chlorwasserstoffsaure Salz wird aber durch Zusatz von Wasser schon wieder in seine Bestandtheile zerlegt unter gleichzeitiger partieller Abspaltung von Benzoësäure.

Benzoylmalaminsäuremethyläther wird ebenso wie der Aethyläther gewonnen. Er bildet farblose, neutralreagirende Krystalle, welche bei 78°—80° schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

Kochender Eisessig wirkt ebenfalls unter Abspaltung von Stickstoff lebhaft auf Diazosuccinaminsäureäther ein.

Die entstehenden Derivate der Acetylmalaminsäure konnten bei der geringen Menge von Substanz, welche zu diesen Versuchen zur Verfügung stand, nicht isolirt werden.

Diazosuccinaminsäure und Halogene.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Jod. — Durch Vereinigung beider Körper entsteht unter Stickstoffentwicklung Dijodsuccinaminsäureäther.[1]). Da Diazobernsteinsäure unzweifelhaft die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthält, weil sie aus Asparaginsäure entsteht und bei der Reduction (siehe später) wieder Ammoniak und Asparaginsäure bildet, so liegt hier ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure vor.

$$\begin{array}{l} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \\ \text{Diazosuccinamin-} \\ \text{säureäther} \end{array} + J_2 = \begin{array}{l} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \\ \text{unsymm. Dijodsuccin-} \\ \text{aminsäureäther.} \end{array} + N_2.$$

Wir haben diesen interessanten Körper noch nicht direct mit dem entsprechenden, noch unbekannten symmetrischen Derivat der Bernsteinsäure vergleichen können.

Zur Darstellung trägt man so lange Jod in eine ätherische (nicht alkoholische) Lösung von Diazosuccinaminsäureäther ein, bis unter Entfärbung der Flüssigkeit kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Der in Aether schwer lösliche Körper scheidet sich sofort aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Die Reaction verläuft ebenso wie beim Diazoessigäther und Diazoacetamid quantitativ. Der Stickstoffgehalt des Diazosuccinaminsäureäthers lässt sich mit einer Jodlösung annähernd titriren.[2])

Versuche, den rohen Diazobernsteinsäureäther mit Jod zu titriren, führten dagegen zu keinem Resultate, weil der Farbenumschlag in Folge der Verunreinigungen nicht beobachtet werden kann.

---

[1]) Koch: Tanúlmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről, kolozsvártt 1885.

[2]) Vergl. die analogen Versuche. Dies. Journ. [2] 38, 422.

Dijodsuccinaminsäureäthyläther $\begin{matrix} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 110° sich dunkelorange färben, bei 128° erweichen und bei 134° gänzlich geschmolzen sind. Erst durch Erhitzen auf 150° entweichen Joddämpfe. Ein Präparat dieses Körpers besass die merkwürdige Eigenschaft, beim Aufbewahren im Dunkeln sehr rasch braun zu werden und sich am Lichte nach kurzer Zeit wieder vollständig zu entfärben.

Es gelang nicht, aus diesem Körper mittelst Silberoxyds die interessante Ketonsäure $\begin{matrix} COCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$ darzustellen.

1. 0,1933 Grm. gaben, mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt, 0,1267 Grm. CO_2 und 0,0402 Grm. H_2O; entspr. 0,03455 Grm. C und 0,004466 Grm. H.

2. 0,1383 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,0265 Grm. H_2O; entspr. 0,002944 Grm. H.

1. 0,210 Grm. gaben ebenso verbrannt bei 21° und 715 Mm. 7,2 Ccm. N; entspr. 0,007690 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

1. 0,1312 Grm. gaben nach Carius 0,1552 Grm. AgJ; entspr. 0,08387 Grm. J.

Ber. auf $C_6H_9NO_3J_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
$C_6 = 72$	18,13 % C	17,88 % C	—
$H_9 = 9$	2,26 „ H	2,27 „ H	2,12 % H
$N = 14$	3,52 „ N	3,66 „ N	—
$O_3 = 48$	12,11 „ O	12,32 „ O	—
$J_2 = 254$	63,98 „ J	63,87 „ J	—
$M = 397$	100,00 %	100,00 %	—

Unsymmetrischer Dibromsuccinaminsäureäthyl- und Methyläther, auf analoge Weise. wie die Jodverbindung dargestellt, sind gelbliche Oele, welche bei —10° noch nicht fest werden.

Reduction der Diazobernsteinsäure.

Das Rohprodukt der Einwirkung von Natriumnitrit auf Asparaginsäurediäthylätherchlorhydrat wurde genau ebenso wie Diazoessigäther[1]) mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt. Nach der Abscheidung des Platinsalmiaks:

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 440.

0,7516 Grm. mit Alkohol ausgekochte und bei 110° getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,3303 Grm. Pt.

Ber. auf $PtCl_6(NH_4)_2$:		Gefunden:
Pt = 196,7	44,14 % Pt	44,00 % Pt

und dem Entfernen von überschüssigem Platin mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat zunächst mit Barytwasser gekocht, um den Aether der Asparaginsäure vollständig zu verseifen, durch Kohlensäure überschüssiges Baryum entfernt und hierauf so lange Kupfersulfatlösung zugesetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Einengen asparaginsaures Kupfer in warzenförmigen, ultramarinblauen Massen aus. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur schwer löslich ist, in himmelblauen Nadelbüscheln gewonnen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch drei Moleküle Krystallwasser besitzen. Letzteres entweicht erst über 140° vollständig; gegen 150° zersetzte sich die Substanz.

0,3505 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 145° erhitzt 0,0810 Grm. H_2O ab und lieferten nach dem Glühen 0,1107 Grm. CuO; entspr. 0,08824 Grm. Cu.

Ber. auf $\begin{matrix} CHNH_2CO_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_2CO_2 \end{matrix}$>Cu+3$H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63	25,40 % Cu	25,18 % Cu
$3H_2O$ = 54	21,77 „ H_2O	23,11 „ H_2O.

Ritthausen[1]) hat ein Kupfersalz der Asparaginsäure mit $4^1/_2$ Molekül Krystallwasser erhalten.

Die Hauptmenge der gewonnenen Kupferverbindung wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, und die in kleinen Täfelchen sich ausscheidende Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung der Asparaginsäure. Die Krystalle der auf diesem Wege erhaltenen Säure schienen in Wasser nicht unerheblich löslicher zu sein, als diejenigen der aus Asparagin dargestellten Asparaginsäure. Genauere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

---

[1]) Ritthausen: dies. Journ. **107**, 268.

0,1488 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1955 Grm. CO_2 und 0,0720 Grm. H_2O; entspr. 0,05331 Grm. C und 0,007998 Grm. H.

0,1304 Grm. gaben bei 18° und 725 Mm. 12,4 Ccm. N; entspr. 0,01248 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{matrix}CHNH_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix}$		Gefunden:
$C_4 = 48$	36,08 % C	35,82 % C
$H_7 = 7$	5,26 „ H	5,37 „ H
$N = 14$	10,46 „ N	10,52 „ N
$O_4 = 64$	48,20 „ O	48,29 „ O
$M = 133$	100,00 %	100,00 %

Diazobernsteinsäure wird demnach nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix} + 3H_2 = NH_3 + \begin{matrix}CHNH_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix}$$

zu Ammoniak und Asparaginsäure reducirt.

Dieser Process ist für die Constitution der Diazobernsteinsäure entscheidend. Er beweist, dass die beiden Stickstoffatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Der aus Diazosuccinaminsäureäther mittelst Jod erhaltene Dijodsuccinaminsäureäther ist somit zweifellos ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure.

α-Diazopropionsäureäther. $CH_3CN_2CO_2C_2H_5$.

Die Untersuchung der Diazoverbindung, welche das Alanin mit salpetriger Säure liefert, hat der eine von uns[1]) leider nicht zu Ende führen können. Einige wichtige Resultate mögen aber hier schon ihre Stelle finden.

Alaninäthylätherchlorhydrat wird wie das entsprechende Säuresalz der Glycinäther[2]) dargestellt. Die alkoholische, salzsaure Lösung erstarrt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade über Aetznatron zu einer sehr hygroskopischen, krystallinen Masse. Dieselbe bestand aus büschelförmigen Krystallen, welche bei 64°—68° schmolzen. In dem über Aetznatron getrockneten Rohprodukte wurde der Gehalt an Chlor bestimmt.

0,6522 Grm. gaben 0,63715 Grm. AgCl; entspr. 0,1576 Grm. Cl.

[1]) F. Koch. [2]) Dies. Journ. [2] 37, 159.

Ber. auf $CH_3CH(NH_2)CO_2C_2H_5 . HCl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	23,13 % Cl	24,07 % Cl.

Alaninätherchlorhydrat verhält sich beim Diazotiren den Asparaginsäureäthern ausserordentlich ähnlich. In beiden Fällen tritt auf Zusatz von Säure zu der Mischung von salzsaurem Aether und Nitril ein penetranter carbylaminähnlicher Geruch auf, eine Erscheinung, welche bei der Diazotirung der Glycinäther niemals wahrgenommen werden kann. Die Aetherchlorhydrate beider Säuren haben ferner die Neigung gemeinsam, syrupös zu bleiben.

Während aber die Diazobernsteinsäure eine relativ beständige Verbindung bildet, verändert sich der anfänglich in ganz normaler Weise bei der Diazotirung entstehende α-Diazopropionsäureäther sehr rasch.

Der ätherische Auszug der Diazoverbindung erscheint unmittelbar nach dem Ausschütteln tief gelb gefärbt; er hinterlässt ein gelbes Oel, welches mit Säuren unter Stickstoffentwicklung aufbraust und Jod unter Entfärbung der rothen Lösung und Gasentwicklung aufnimmt. Es entsteht also unzweifelhaft hier ein Diazofettsäureäther von denselben charakteristischen Eigenschaften, welche den Diazoverbindungen der Essigsäure und der Bernsteinsäure zukommen, eine Diazoverbindung, welche man ihrer Entstehung nach wohl mit Gewissheit als α-Diazopropionsäureäther ansprechen kann.

Lässt man aber den rohen Diazopropionsäureäther in ätherischer Lösung über Chlorcalcium stehn, so beobachtet man äusserlich zwar keine wesentlichen Veränderungen, aber eine Probe giebt nach dem Verjagen des Aethers nicht mehr die obigen, für eine fette Diazoverbindung so charakteristischen Reactionen. Die concentrirte ätherische Lösung färbte sich bei weiterem Stehen über Chlorcalcium dunkelorangegelb. Der Aether wurde schliesslich völlig abgedampft, und der Rückstand im luftverdünnten Raum zweimal fractionirt. Dabei wurden zwei sehr charakteristisch voneinander verschiedene Aether erhalten.

I. $^2/_3$ der ganzen Menge gingen zwischen 80° und 86° (85°) bei 120 Mm. Druck über. Der Körper bildete eine

farblose, leichtbewegliche, stickstofffreie, neutral reagirende Flüssigkeit von höchst penetrantem, eigenthümlichem Geruch. Er gab beim Verseifen mit Baryumhydrat ein leicht lösliches Barytsalz.

1. 0,2293 Grm. sorgfältig fractionirtes Oel gaben, mit CuO verbrannt, 0,3995 Grm. CO_2 und 0,1554 Grm. H_2O; entspr. 0,1089 Grm. C und 0,01726 Grm. H.

2. 0,3646 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2330 Grm. H_2O; entspr. 0,02589 Grm. H.

3. 0,3129 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5465 Grm CO_2 und 0,2102 Grm. H_2O; entspr. 0,1490 Grm. C und 0,02335 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{10}H_{18}O_7$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{10}	= 120	48,00 % C	47,56 % C	—	47,63 % C
H_{18}	= 18	7,20 „ H	7,53 „ H	7,10 H	7,46 „ H
O_7	= 112	44,80 „ O	44,91 „ O	—	44,91 „ O
M	= 250	100,00 %	100,00 %	—	100,00 %

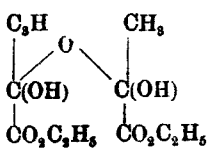
II. $^1/_3$ oder der Rest der Verbindung destillirte zwischen 120° und 150° über. Das wenig riechende Oel erstarrte alsbald vollständig zu einer Masse, welche aus farblosen, breiten, glänzenden Krystallprismen bestand. Dieselben reagiren völlig neutral, geben beim Kochen mit Barytwasser ein ziemlich schwer lösliches, pulvriges Barytsalz und sind in Aether und Alkohol, wie in Wasser leicht löslich. Die Verbindung schmilzt bei 95°.

0,063 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1105 Grm. CO_2 und 0,0458 Grm. H_2O; entspr. 0,03013 Grm. C und 0,005089 Grm. H.

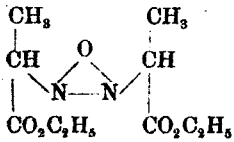
0,0743 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 736 Mm. 7,8 Ccm. N; entspr. 0,008592 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Ber. auf $C_{10}H_{18}N_2O_5$:		Gefunden:
C_{10}	= 120	48,76 % C	47,83 % C
H_{18}	= 18	7,32 „ H	8,08 „ H
N_2	= 28	11,40 „ N	11,56 „ N
O_5	= 80	32,52 „ O	32,53 „ O
M	= 246	100,00 %	100,00 %

Vielleicht kann man den niedrig siedenden Aether $C_{10}H_{18}O_7$ als einen Di-Oxypropionsäureäther von der Zusammensetzung



betrachten, und den Aether $C_{10}H_{18}N_2O_5$ vom Schmelzp. 95° als Azoxypropionsäureäther von der Formel:



auffassen.

Man kann sich vorstellen, dass diese beiden Körper aus dem β-Diazopropionsäureäther



unter Abgabe von Stickstoff durch Wasseraufnahme und die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure etwa im Sinne der folgenden Gleichungen entstehen:

I. $2\,CH_3CN_2CO_2C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_{18}N_2O_5 + N_2$
α-Diazopropionsäureäther — Azoxypropionsäureäther.

II. $C_{10}H_{18}N_2O_5 + O_2 = C_{10}H_{18}O_7 + N_2$
Azoxypropionsäureäther — Di-Oxypropionsäureäther.

Wir hoffen, später auf dieses interessante Verhalten des α-Diazopropionsäureäthers noch ausführlich zurückkommen zu können.

München und Erlangen, im August 1886; revidirt und ergänzt Erlangen, im October 1888.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

XVI. Zur Kenntniss des Isochinolins;

von

Ad. Claus und Alb. Edinger.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen über die Chinaalkaloide, das Narcein, das Papaverin, das Chinolin etc. musste es von besonderem Interesse erscheinen, auch für das Isochinolin das Verhalten seiner Additionsprodukte mit Halogenalkylen, einerseits gegen Silberoxyd, andererseits gegen Kalihydrat zu studiren.

Von den Additionsprodukten des Isochinolins sind bis jetzt nur von Hoogewerf und van Dorp[1]) das Jodäthylat und das Jodmethylat dargestellt und kurz beschrieben. Herr Edinger hat neuerdings eine ganze Reihe derartiger Verbindungen im hiesigen Laboratorium dargestellt, deren genaue Beschreibung an anderm Orte demnächst erfolgen wird. Vorderhand haben wir für unsere weiteren Untersuchungen das Jodmethylat verwendet, das leicht entsteht und ebenso leicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden kann.

Giesst man Isochinolin und Jodmethyl — einen kleinen Ueberschuss des letztern über das molekulare Verhältniss — zusammen, so tritt nach einigen Augenblicken eine ungemein lebhafte Reaction ein, indem das Gemisch sich stark erwärmt und meist unter Eintreten einer explosionsartigen Aufpuffung sich in eine zunächst teigige, gelbe Masse verwandelt, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aceton sehr leicht löslich und kann aus diesen Lösungen nur in kleinen, unter der Lupe als gelbe, glänzende Nädelchen erkennbaren Krystallen erhalten werden. Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° abgeben, ohne zu schmelzen. (Im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern sie nicht.)

[1]) Ber. Ref. 20, 4. 1887.

Sie schmelzen in Uebereinstimmung mit Hoogewerf und van Dorp (158°—161°) bei 159° (uncorr.)

Ber. für C_9H_7N, $CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 6,2 %	6,47 %
J = 46,86 „	46,52 „

Wenn man die Lösung des Jodmethylats in wenig Wasser mit frisch gefälltem Silberoxyd zusammenreibt, so tritt die Umsetzung sofort ein, und es bildet sich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die offenbar das quaternäre Methyl-Isochinolinium-Hydroxyd enthält.

Allein so, dass nicht Nebenprodukte dabei entständen, sind wir auch nicht mit dem reinsten Präparat die Reaction auszuführen im Stande gewesen.

Wie sehr dies der Fall ist, geht schon daraus hervor, dass die gelbe Farbe des im ersten Moment gebildeten Jodsilbers sofort wieder verschwindet und statt dessen aus dem Silberoxyd eine schwarze halbschwammige Masse wird, und dass stets, um alles Jod aus der wässrigen Lösung zu entfernen, eine nicht unbeträchtlich grössere Menge von Silberoxyd nothwendig ist, als sich für die in Reaction gebrachte Quantität des Jodmethylats berechnet.

Das Nebenprodukt, das offenbar infolge einer Oxydation gebildet wird, das wir aber noch nicht weiter untersucht haben, lässt sich durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernen, während das alkalisch reagirende, in Wasser gelöste Hauptprodukt in Aether unlöslich ist und alle Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydhydrates besitzt.

Dampft man die durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und Filtriren gereinigte wässrige Lösung ein, so färbt sie sich dunkler und erleidet offenbar Zersetzung; denn wenn man das Eindampfen an der Luft mehrfach wiederholt, so hat sie sich so vollständig verändert, dass die basische Reaction gänzlich verschwunden ist. Leitet man in die frisch bereitete wässrige Lösung Kohlensäure, so entsteht ein kohlensaures Salz, dessen Lösung sich ohne wesentliche Veränderung eindampfen lässt und eine roth gefärbte Krystallmasse liefert, die sich auf Zusatz von Säuren unter Kohlensäureentwicklung löst. Die so aus dem kohlensauren Salz

erhaltenen Salze mit Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure sind mit den entsprechenden Additionsprodukten des Isochinolins identisch. Das lässt sich am schlagendsten nachweissen an dem Doppelsalz, welches die Chlorverbindung mit Platinchlorid bildet.

Dieses Platindoppelsalz, sei es aus dem directen Chlormethyladditionsprodukt, sei es aus dem salzsauren Salz der durch Silberoxyd abgeschiedenen Base dargestellt, scheidet sich in Form von kleinen, gelben, glänzenden Kryställchen ab, die unzersetzt aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können und unter dem Mikroskop als durchsichtige, glänzende Säulchen erscheinen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser.

Platinbestimmung.

Ber. für $(C_9H_7N, CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
1) 27,97 % Pt[1])	27,80 %
2) 27,97 „ Pt[2])	28,19 „

Eine in jeder Beziehung andere Base wird erhalten, wenn man das Jodmethylat mit Kalilauge zersetzt, und zwar tritt diese zersetzende Einwirkung des Kalis in diesem Fall schon in der Kälte ein.

Giesst man zu einer concentrirten wässrigen Lösung des Jodmethylates Kalilauge, so scheidet sich sofort in Form eines in der Regel gelbbraunen Oeles eine Base ab, die in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, von Aether, Chloroform etc. mit Leichtigkeit aufgelöst wird und aus diesen Lösungen beim Verdunsten als eine teigige, halbkrystallinisch erscheinende, in der Regel roth gefärbte Masse zurück bleibt. In Säure löst sich dieses Oel vollständig auf und bildet Salze, die beim vorsichtigen Eindunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden können, aber von den entsprechenden Salzen der mit Silberoxyd erhaltenen Base und selbstverständlich also auch von den gleich zusammengesetzten

[1]) Platindoppelsalz aus dem Chlormethyladditionsprodukt, Schmelzpunkt 240°.

[2]) Platindoppelsalz aus der mit Silberoxyd erhaltenen Base, Schmelzpunkt 230°.

Additionsprodukten des Isochinolins in jeder Hinsicht wesentlich verschieden sind.

Wir haben diese durch Kalihydrat entstehende Base in der Form, wie sie isolirt wurde, offenbar nicht in ganz reinem Zustande bis jetzt in Händen gehabt, und es wird wohl bei der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers voraussichtlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein, dieses Ziel zu erreichen. Deshalb haben wir es auch unterlassen, von der freien Base Analysen auszuführen, da dieselben, wenn durch Oxydation entstandene Zersetzungsprodukte auch in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden sind — Resultate ergeben müssen, welche sich auf die Zusammensetzung von Ammoniumoxyden oder ähnlichen Verbindungen deuten lassen.

Dass aber die einerseits durch Zersetzung mit Kali, andererseits durch Zersetzung mit Silberoxyd aus dem Jodmethylat entstehenden Produkte unzweifelhaft ganz verschiedener Natur sind, das wird, abgesehen von den oben angegeben Unterschieden derselben, durch folgende drei Reactionen erwiesen.

1. Die mit Kali erhaltene Base giebt in schwach salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid einen fleischfarbenen, voluminösen, unkrystallinischen Niederschlag, der, von dem oben beschriebenen gleich zusammengesetzten Platindoppelsalz schon äusserlich charakteristisch verschieden, sich dadurch von demselben unterscheidet, dass er einerseits 6 Mol. Krystallwasser enthält, und andererseits beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Platin vollständig zersetzt wird.

2. Während eine verdünnte wässrige Salzlösung des durch Silberoxyd erhaltenen Ammoniumoxydhydrates, ebenso wie verdünnte, wässrige Lösungen des Isochinolinjodmethylates von verdünntem Ammoniak nicht angegriffen werden, geben die auch ganz verdünnten Lösungen der Salze der mit Kali erhaltenen Base mit Ammoniak sofort flockige Niederschläge, die sich beim Schütteln mit Aether leicht und vollständig lösen und dann beim Verdunsten dieser ätherischen Lösungen wieder zu der ursprünglichen Base führen.

3. Es lässt sich die mit Kali erhaltene Base nicht in ein kohlensaures Salz überführen.

Die Analyse des nicht krystallisirten, aus der mit Kali dargestellten Base erhaltenen Doppelsalzes führte zu folgenden Resultaten.

Berechnet für $(C_9H_7N, CH_3HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$:	Gefunden: a.	b.
$Pt = 24{,}2\ \%$	24,25 %	24,07 %.
$H_2O = 13{,}4\ \%$	12,66 %.	

Wie aus den im vorstehenden kurz berichteten Untersuchungen, mit deren weiteren Ausführung wir für die nächste Zeit noch beschäftigt sind, hervorgeht, zeigt das Isochinolin in den Zersetzungen seiner Halogenalkylverbindungen ein wesentlich anderes Verhalten, als dasselbe früher von uns für das Chinolin[1]) nachgewiesen ist; dagegen stimmt das Isochinolin nicht nur mit den Chinaalkaloïden, sondern auch mit dem Narceïn und dem Papaverin auf das Vollständigste in dem Verhalten überein, dass die Additionsprodukte dieser Alkaloïde bei der Zersetzung mit Alkalien zu anderen basischen Derivaten, als quaternären Ammoniumoxydhydraten führen, welche letzteren durch Silberoxyd entstehen.

Inwiefern diese Thatsachen für die Auffassung der Constitution der Chinaalkaloïde zu interessanten neuen Schlussfolgerungen führen, darüber behalte ich mir die eingehenden Betrachtungen für spätere ausführlichere Mittheilungen vor. Nur in Betreff des Papaverins muss schon hier erwähnt werden, dass die neueren Angaben von Stransky, welcher in den „Wiener Monatsheften“[2]) eine Wiederholung der von mir und Hüetlin früher vorgenommenen Untersuchungen[3]), aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, geradezu unverständlich sind. Wie bekannt, hatten Hüetlin und ich unsere Versuche über das Papaverin damals mit einem Material ausgeführt, von dem Goldschmiedt einige Zeit später nachwies, dass es nicht das ganz reine Alkaloïd repräsentirt: Selbstverständlich haben wir danach mit dem nach Goldschmiedt's Vorschrift gereinigten Papaverin (Schmelzp. 147° uncorr.) unsere Versuche wiederholt. Da wir aber dabei, abgesehen von kleinen Differenzen

[1]) Die Additionsprodukte des Chinolins geben bekanntlich mit Silberoxyd und Aetzkali die nämliche Base, welche die Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydes nicht hat.

[2]) Wien. Mon. 1888, S. 751.

[3]) Zur Kenntniss des Papaverins, Ber. 18, 1576.

im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber gefunden haben, so schien uns ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig.

Der Notiz Stransky's gegenüber aber erscheint es uns jetzt, um Missverständnissen vorzubeugen, geboten, ausdrücklich zu erklären, dass auch die Halogenalkyladditionsprodukte des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir es früher beschrieben haben, und wie es der oben für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht.

Das Papaverinmethyljodid: $C_{20}H_{21}NO_3 . CH_3J$ krystallisirt in kleinen gelben Blättchen, welche nach Verlust ihres Krystallwassers[1]) bei 193°—195° uncorr. schmelzen. Dieselben geben mit Silberoxyd eine in Wasser lösliche Base, welche ein kohlensaures Salz bildet, und deren andere Salze mit den entsprechenden Methylhalogenadditionsprodukten des Papaverins identisch sind. Vor allen Dingen gilt dies für das Platindoppelsalz, welches kleine gelbe Krystalle bildet, die unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können und wasserfrei sind. Mit Kali dagegen liefert das Papaverinjodmethylat eine in kaltem Wasser kaum lösliche, in Aether dagegen ziemlich leicht lösliche Base, die kein kohlensaures Salz bildet, deren Salze mit den entsprechenden Additionsprodukten des Papaverins zwar gleich zusammengesetzt aber nicht identisch sind, deren Platindoppelsalz nicht krystallinisch, mit Wasser nicht ohne Zersetzung zu kochen ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Bei den früheren Analysen wurden:

H_2O: 1,77 % 1,51 % 1,97 %,

während die Formel $(C_{21}H_{20}NO_4, C_2H_5 . HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,50 % verlangt.[2])

Bei einem neuen aus reinem Papaverin dargestellten Präparat wurden 1,56 % Wasser gefunden, während sich auf die Formel:

$(C_{20}H_{20}NO_4, CH_3 . HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,58 % H_2O

berechnen.

---

[1]) Gefunden 19,8 % (auf 130° erhitzt): berechnet für $7H_2O$ 20,7 %.

[2]) Beiträge zur Kenntniss des Papaverins. Inaug.-Diss. Freiburg 1886, S. 58.

Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen;

mitgetheilt von

C. W. Blomstrand.[1])

III. Platinsulfinverbindungen des Propyls und Isopropyls;

von

Carl Rudelius.[2])

I. Normalpropyl $C_3H_7 = Pr$.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Radikale $\overset{II}{Pt}(SPr_2)_2$, entweder Semidisulfin $\overset{II}{Pt}\overset{SPr_2}{\underset{SPr_2}{—}}$ oder Sulfin $\overset{II}{Pt}\overset{SPr_2}{\underset{SPr_2}{|}}$.

Rudelius hat die Verbindungen nach diesen Radikalen geordnet. Ich finde es zweckmässiger, die isomeren desselben Salzes, wo es solche giebt, neben einander folgen zu lassen.

Chloride: $Pt(SPr_2)_2Cl_2$.

Von dem Normalpropyl sind drei nach dieser Formel isomere Chloride erhalten worden. Die in derselben Weise, wie die beiden Platosäthylsulfinchloride dargestellten, werden auch von Rudelius in gleicher Art wie diese von mir aufgefasst, d. h. das direct erhaltene als Semidisulfinchlorid mit dem Zeichen α, das bei Zersetzung des Disulfins entstehende als Sulfinchlorid mit dem Zeichen β, während das dritte, in eigenthümlicher Weise aus dem ersten Chloride erhaltene isomere als Analogon des grünen Salzes von Magnus, also als Doppelsalz des Disulfins mit $PtCl_2$ aufgefasst wird.

---

[1]) Vergl. S. 345 ff.

[2]) Lunds Univ. Arsskrift Tom. XXII.

Weibull bezeichnet dagegen dieses dritte Isomere als α-Chlorid (von symmetrischem Bau) und Rudelius' α als eine nur physikalisch isomere dritte Form mit dem Zeichen γ.

Weil hier immer die rein chemischen Beziehungen die Hauptsache ausmachen, so finde ich es am natürlichsten, die früher von mir angewandte und von Rudelius befolgte Bezeichnungsweise beizubehalten. So lange noch Peyrone's Basis als Semidiammin gelten muss, würde die Analogie in der Bildungsweise gänzlich verloren gehen, wenn nicht auch hier die entsprechenden Formeln angenommen werden.

α-Chlorid (nach Weibull γ-Chlorid).

Platosemidipropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . Cl\\ Cl\end{matrix}$

Das directe Produkt bei Einwirkung von 2 Mol. Propylsulfid auf Platochlorkaliumlösung. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol (in 6,5 Thln. bei 15°), äusserst leicht in Chloroform. Aus Alkohol in grossen, rothgelben Krystallen. Asymmetrisch. Schmilzt bei 46° ohne Zersetzung. Die Analyse ergab:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	38,84 %	38,92	38,81 %
S_2	64	12,75 „	—	12,52 „
Cl_2	71	14,14 „	—	13,89 „ .

β-Chlorid. Platopropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl\\ SPr_2 . Cl\end{matrix}$.

Aus dem vorigen mit $2SPr_2$ durch ein ähnliches Verfahren wie beim Chloride von Aethyl. Ein Unterschied ist nur der, dass das zunächst entstehende ölige Produkt hier zum grösseren Theil ungelöst bleibt. Eine zweckmässige Abänderung wurde übrigens dadurch getroffen, dass zuerst das Ganze mit Silbersulfat behandelt wurde, und erst nachher aus der Lösung des Sulfates (mit $4SPr_2$) mit Chlorkalium das Endprodukt (mit $2SPr_2$) abgeschieden wurde. Lichtgelbe, prismatische Krystalle, nach späterer Bestimmung von Weibull monosymmetrisch. Leicht löslich in warmem Alkohol. Schmelzp. 86°. Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	38,84 %	38,81	38,80 %
S_2	12,75 „	—	12,77 „

Zur näheren Prüfung der Berechtigung der angenommenen Formeln und der darauf begründeten Erklärung der Reaction, durch welche die Ueberführung in die isomere Form bewirkt wird, hat Rudelius in ähnlicher Weise Versuche behufs Darstellung von Chloriden mit verschiedenen Alkoholradikalen gemacht.

β-Verbindungen mit zwei Alkylen.

1. Von Propyl und Aethyl. Wie ich bei meinen anfänglichen Versuchen, um dieselbe Verbindung zu erhalten, Aethylsulfinchlorid unter Wasser mit 2 Mol. Propylsulfid behandelte, so wurde hier umgekehrt α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Aethylsulfid behandelt, und die erhaltene Lösung an der Luft längere Zeit sich selbst überlassen. Das zuerst abgeschiedene war lichter gelb und deutlicher krystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gab die Analyse 39,41 % statt berechnet 41,14 % Pt. Das zuletzt nach einigen Monaten erhaltene bildete eine halbflüssige, rothgelbe Masse. Um sicherer ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde nun die oben erwähnte Abänderung der Methode in Anwendung gebracht, d. h. das sogleich erhaltene Chlorid zuerst in Sulfat übergeführt, die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und danach mit Chlorkalium gefällt. Weil das erhaltene Chlorid auch hier eine halbfeste Consistenz zeigte, so wurde es, als möglicher Weise unrein, nicht näher untersucht. Bei einem anderen Versuche wurde dann mit Jodkalium gefällt, das gefällte Jodid aus Chloroform umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Es dürfte kein Zweifel obwalten, dass hier, sowie auch vordem bei meinem Versuche unter etwas abweichenden Umständen, wirklich das gesuchte Jodid mit zwei Alkylen und kein blosses Gemisch vorlag, nämlich:

Platosäthylpropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . J\\SPr_2 . J\end{matrix}$

Rothe prismatische Krystalle. Schmelzp. 115°.

Krystallsystem rhombisch . . .	a : b : c = 1,7270 : 1 : 4,1729
Die Propylverbindung, rhombisch	a : b : c = 1,7443 : 1 : 2,0686
Die Aethylverbindung, monoklin	a : b : c = 1,7414 : 1 : 0,9885

Die Analyse gab gut stimmende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,23 %
J_2	38,66 „	38,53 „ .

2. Propyl und Isopropyl. In ganz derselben Weise aus α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Isopropylsulfid:

Platopropylisopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . J \\ S.i\text{-}Pr_2 . J\end{matrix}$.

Dünne, lange, prismatische Krystalle, wahrscheinlich rhombisch. Schmelzp. 131°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,47 %	28,57 %.

3. Aethyl und Isopropyl. In ähnlicher Weise wurden aus α-Aethylsulfinchlorid und Isopropylsulfid verschiedene Salze der gemischten Base (Sulfat, Bromid, Jodid, Nitrit) krystallisirt dargestellt, aber auch hier nur das Jodid analysirt:

Platosäthylisopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . J \\ S.i\text{-}Pr_2 . J\end{matrix}$.

Aus Chloroform in kurzen, dicken Krystallen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,60 %
J_2	38,66 „	38,70 „ .

Durch die Ergebnisse dieser Versuche, die sehr gute Uebereinstimmung des analytisch Gefundenen mit dem nach der Formel Berechneten und die bestimmten Eigenschaften der Verbindungen, ist es wohl zur Genüge bewiesen, dass bei der fraglichen Reaction gemischte Sulfine entstehen können und demnach auch, dass die Reaction als solche kaum in anderer Weise verlaufen kann, als wie es von Anfang an von mir angenommen wurde, d. h. nach den Formeln (A und B bedeuten verschiedene Alkyle):

1. $$Pt\begin{matrix}SA_2 . SA_2 . Cl \\ Cl\end{matrix} + 2SB_2 = Pt\begin{matrix}SA_2 . SA_2 . Cl \\ SB_2 . SB_2 . Cl\end{matrix}$$

2. $$Pt\begin{matrix}SA_2 . SA_2 . Cl \\ SB_2 . SB_2 . Cl\end{matrix} = SA_2 + SB_2 + Pt\begin{matrix}SA_2 . Cl \\ SB_2 . Cl\end{matrix}.$$

Rudelius hat hierbei ein besonderes Verdienst dadurch erworben, dass er die Methode für die Darstellung, sei es der gemischten oder isomeren Sulfine wesentlich verbessert hat. Durch die Ueberführung des mit $2SR_2$ versetzten Chlorides in das in jedem Falle leicht lösliche und, wie es schon durch das bezüglich der Methylverbindungen Erwähnte (S. 362) angezeigt wird, viel weniger unbeständige Sulfat nimmt die „Disulfinbildung" bei weitem sicherer als sonst ihren normalen Verlauf und andererseits muss in derselben Weise durch die schliessliche Ausfällung mit Jodkalium statt mit Chlorkalium leichter und sicherer reines Sulfin erhalten werden können, weil überhaupt Jodide der Disulfine nicht existenzfähig zu sein scheinen, während die halbflüssige Consistenz und die schlechter stimmende Zusammensetzung des direct gewonnenen Sulfinchlorides zum Theil wenigstens darauf beruhen möchte, dass noch unzersetztes Disulfinchlorid darin enthalten ist. Zur völligen Entscheidung der verschiedenen Fragen, die hiermit zusammenhängen, sind jedenfalls die bis jetzt vorliegenden, meistens nur ganz beiläufig ausgeführten Versuche bei weitem nicht hinreichend; es bleibt der Zukunft die gewiss nicht undankbare Aufgabe vorbehalten, das besondere Kapitel über die gemischten Sulfine vollständiger durchzuführen, wenn auch allerdings vorauszusehen ist, dass das Studium derselben keineswegs so weit geführt werden kann, wie es Jörgensen bezüglich der gemischten Ammine und Diammine gethan hat.

Das dritte Chlorid, nach Rudelius Platodipropylsulfinchloroplatinit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . Cl . Cl \\ SPr_2 . SPr_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$, nach Weibull *α*-Chlorid (symmetrisch).

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen des ursprünglichen Chlorids (Rudelius) in wasserhaltigem Alkohol, Abdampfen und Umkrystallisiren. Lichtgelbe, dünne, schlecht

ausgebildete Krystallblätter. Rhombisch. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmelzp. 63°

Die Analyse ergab:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt_2	38,84 %	38,50	38,66	—
S_4	12,75 „	—	—	12,37 %
Cl_4	14,14 „	—	13,93	—

Ob in diesem besonderen Falle die Auffassung von Rudelius oder von Weibull den Vorzug verdient, wird wohl noch bei dem jetzigen Stande der Dinge kaum zu entscheiden sein. Die Eigenschaften der Verbindung, wie die sogar grössere Löslichkeit als bei den anderen Isomeren, scheint allerdings von vornherein nicht für die Analogie mit dem Magnus'schen Salz zu sprechen. Das leider gar zu wenige, was wir von den Disulfinverbindungen wissen, zeigt jedenfalls, dass sie sich überhaupt durch grosse Löslichkeit auszeichnen. Die Entstehung in überwiegender Menge (neben β-Chlorid), wenn Disulfinsulfatlösung (mit $4\,SPr_2$) mit Platochlorkaliumlösung versetzt wird (worin Rudelius den Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung erblickt), schliesst allerdings nicht die Annahme aus, dass auch dieser Körper ein durch Zersetzung entstandenes einfaches Chlorid ist, aber die Frage, worauf in solchem Falle die Isomerie beruht, muss ganz unentschieden gelassen werden. Andererseits liesse sich gegen die krystallographischen Gründe Weibull's einwenden, dass der fragliche Körper immer in schlecht ausgebildeten Krystallen, die eine genaue Bestimmung nicht zulassen, erhalten worden ist. Aus dem Bereiche der blossen Hypothese scheint sich die Frage überhaupt noch nicht herausbringen zu lassen.

Aus dem α-Chloride wurden bei unvollständiger Zersetzung folgende zwei gemischte Verbindungen erhalten.

Basisches α-Chlorid.

Semidisulfinoxychlorid: $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . OH \\ Cl\end{matrix}$.

Aus dem α-Chlorid mit 1 Mol. KOH in Alkohollösung. Chlorkalium scheidet sich leicht ab. Nach freiwilliger Ver-

dampfung bleibt eine halbflüssige Masse zurück, die mit Wasser gewaschen und wiederum in Alkohol gelöst einen ähnlichen Rückstand giebt, der allmählich krystallinisch erstarrt.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	40,33 %	40,54	40,81 %
S_2	13,24 „	—	12,80 „
Cl	7,34 „	—	7,36 „.

α-Jodochlorid.

Semidisulfinjodochlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2SPr_2.J\\Cl\end{matrix}$.

Aus α-Chlorid mit 1 Mol. KJ in wässriger Lösung bei gelindem Erwärmen. Schwer löslich in Alkohol (das α-Chlorid ist leicht löslich), leicht in Chloroform. Lange prismatische Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,86 %	32,55 %
S_2	10,78 „	10,43 „

Von Bromiden und Jodiden existirt wie sonst gewöhnlich nur eine Form. Von Rudelius zu den β-, von Weibull zu den α-Derivaten gezählt, wären sie nach beiden symmetrisch gebaut.

Platopropylsulfinbromid $Pt\begin{matrix}SPr_2.Br\\SPr_2.Br\end{matrix}$.

Aus der Sulfatlösung mit KBr oder direct aus Platochlorkalium mit Propylsulfid. Lange, braungelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwieriger in Alkohol. Schmelzp. 105°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,99 %	33,00 %
Br_2	27,07 „	25,52 „
S_2	10,83 „	10,67 „.

Platopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SBr_2.J\\SPr_2.J\end{matrix}$.

Darstellungsmethoden wie beim Bromide. Lange, rothe, rhombische Prismen. Schmelzp. 133°.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	28,47 %	28,68	28,44	28,55 %
S_2	9,34 „	9,10	—	—
J_2	37,08 „	—	37,37	—

Bezüglich der directen Entstehung der Haloïdverbindungen bemerkt Rudelius, dass die Reaction augenfällig um so leichter vor sich geht, je schwächer der Salzbilder ist, also besonders leicht bei Platojodkalium, und glaubt, wie es scheint nicht ohne Grund, darin die Ursache zu finden, warum beim Bromid und Jodid das zweite Isomere fehlt. Wegen der festeren Bindung des Chlors an Platin kann bei der Einwirkung des Sulfides, indem die immer mögliche Semidisulfinbindung vorgezogen wird, das eine Chloratom intact bleiben, während bei Brom und Jod beide Atome sogleich abgeschieden werden.

Unter den Sauerstoffsalzen bilden, wie schon früher erwähnt, die Nitrite den natürlichen Uebergang zu den Haloïdsalzen. Ganz wie beim Chloride lassen sich, was sehr bemerkenswerth ist, hier auch nach den entsprechenden Darstellungsmethoden beide Isomere erhalten.

α-Nitrit.

Platopropylsemidisulfinnitrit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2\\ONO\end{matrix}ONO$

Nach Weibull *α*-Nitrit, symmetrisch.

Aus Kaliumplatonitritlösung mit $2SPr_2$. Kleine sechsseitige, rein weisse Prismen. Rhombisch (?). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,20	—
S_2	12,24 „	11,78	—
N_2	5,35 „	—	5,73 %.

β-Nitrit. Platopropylsulfinnitrit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O . NO\\SPr_2 . O . NO\end{matrix}$.

Aus *β*-Sulfatlösung mit Kaliumnitrit oder mit den Dämpfen von rauchender Salpetersäure. Leicht löslich in

Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Grosse, vierseitige, weisse Tafeln. Monosymmetrisch. Schmelzp. um 195°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,44	—
S_2	12,24 „	11,63	—
N_2	5,35 „	—	5,52 %

Bei den übrigen Sauerstoffsalzen lassen sich nur ausnahmsweise aus den beiden Chloriden mit voller Sicherheit isomere Formen erhalten. So vor Allem bei dem Nitrate.

α-Nitrat.

Platopropylsemidisulfinnitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2.SPr_2.O.NO_2\\ONO_2\end{matrix}$.

Aus α-Chlorid mit Silbernitrat am besten in Alkohollösung. Der durch freiwillige Verdampfung erhaltene Rückstand wird aus Chloroform umkrystallisirt; schmilzt bei etwa 70° und scheint in Wasser fast unlöslich zu sein.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	35,14 %	35,32 %	—	—
S_2	11,53 „	11,28 „	—	—
N_2	5,04 „	—	4,89	5,23 %.

Basisches α-Nitrat.

Semidisulfinoxynitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2.SPr_2.ONO_2\\OH\end{matrix}$

Wenn man das α-Nitrat längere Zeit im Wasserbade gelinde erwärmt, geht die zuerst geschmolzene Masse nach und nach in Lösung. Aus dieser stark sauer reagirenden Lösung setzen sich beim Abkühlen blassgelbe Krystalle von diesem basischen Salze ab. Schmelzp. 145°

Die Krystalle, von Rudelius bestimmt, gehören dem asymmetrischen Systeme an. $\alpha = 89° 24'/_2$ $\beta = 82° 38'/_2$, $\gamma = 85° 51$

$$a:b:c = 0{,}66809:1:0{,}51670.$$

Die näheren Details lasse ich hier unerwähnt.

Beim Abdampfen der Lösung, woraus sich dieses Salz abgesetzt hat, erhält man nicht mehr Krystalle, sondern zuletzt ein in Wasser unlösliches Oel, leicht löslich in

Alkohol und Chloroform, aber in Aether unlöslich. Die Analyse gab 33,98% Pt und 11,37% S. Die Formel

$$(HO)_2\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}SPr_2 . ONO_2\\SPr_2 . ONO_2\end{matrix},$$

womit die Zahlen am besten stimmen, fordert 33,11% Pt und 10,86% S. Die bei Entstehung des basischen Salzes freigemachte Salpetersäure hat also einen anderen Theil des Nitrats oxydirt, während zu gleicher Zeit die Propylsulfide sich symmetrisch geordnet haben. Mit starker Salzsäure entsteht das normale Tetrachlorid $Cl_2\overset{IV}{Pt}(SPr_2)_2Cl_2$.

β-Nitrat. Platopropylsulfinnitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . ONO_2\\SPr_2 . ONO_2\end{matrix}$.

Aus β-Sulfatlösung mit Baryumnitrat. Bei freiwilligem Verdampfen bleibt eine bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit zurück. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Nicht analysirt.

Wird α-Sulfinchlorid mit Silbersulfat behandelt, so geht die Reaction äusserst schwierig von Statten, sehr leicht dagegen nach vorherigem Zusatz von $2SPr_2$, also unter Bildung des Disulfinsulfates. Nach einiger Zeit des Erhitzens der Lösung erhält man allmählich aus der stark eingedampften Flüssigkeit Krystalle von

β-Sulfat. Platopropylsulfinsulfat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\SPr_2 . O\end{matrix}SO_2$.

Leicht lösliche, lichtgelbe, schief abgestumpfte Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,00%	36,79%
S_3	18,22 „	17,60 „ .

β-Chromat. Platopropylsulfinchromat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\SPr_2 . O\end{matrix}CrO_2$.

Wird aus β-Sulfatlösung mit saurem oder besser neutralem Kaliumchromat gefällt. Aus Chloroformlösung in rothen, kurz prismatischen Krystallen mit lamellenförmig gestreiften Flächen.

	Berechnet:	Gefunden:	
$Pt + Cr_2O_3$	49,53%	50,28%	—
S_2	11,70 „	—	11,18%.

β-Oxalat. $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\SPr_2 . O\end{matrix}C_2O_2$.

Krystallinische Fällung aus concentrirter β-Sulfatlösung mit Ammonoxalat. In mehr Wasser, sowie in Alkohol und Chloroform löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,57 %	37,63 %
S_2	12,33 „	12,12 „ .

β-Rhodanid. $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SCN\\SPr_2 . SCN\end{matrix}$.

Aus β-Sulfat mit Rhodankalium. Gelbe Fällung, aus Chloroform in dicken, schiefen, undeutlichen Krystallen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	35,64 %	36,17	35,26 %
S_4	23,40 „	—	22,26 „

Von anderen Salzen geben mit β-Sulfatlösung Fluorkalium, Phosphate, Borate, Acetate keine, Blutlaugensalz eine hübsch gelbe, Sulfite eine weisse Fällung. Das Hyposulfit ist äusserst leicht löslich, nicht krystallisirbar.

Doppelsalze.

Ausser dem schon erwähnten, als Doppelsalz des Disulfins mit $PtCl_2$ angenommenen dritten Chloride sind folgende Doppelsalze erhalten worden:

Platopropylsulfinchloroplatinit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl . Cl\\SPr_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Aus den Chloriden in Alkohollösung, oder besser, aus der Wasserlösung des β-Sulfates mit Platochlorkalium. In Alkohol unlöslich. Aus Chloroform in dünnen, glänzenden, fast quadratischen Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzpunkt 185°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt_2	50,78 %	50,65	50,95 %
S_2	8,33 „	8,43	—
Cl_4	18,49 „	18,40	—

Dass hier nicht das einfache Chlorid mit der halbirten Formel $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$ sich annehmen lässt, wurde durch die

Entstehung von Platochlorsilber bei Zersetzung mit Silbersalz experimentell bewiesen.

Jodoplatinit $Pt^{SPr_2 . J . J}_{SPr_2 . J . J}Pt$.

Aus dem Jodide, in Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge von Platojodkalium in Wasserlösung. Aus Chloroform in kleinen, dunkelrothen, prismatischen Krystallen. Schmelzp. 161°

	Berechnet:	Gefunden:
Pt_2	34,39 %	34,41 %
J_4	44,80 „	44,77 „ .

Chloromercurat $Pt^{SPr_2 . Cl . Cl}_{SPr_2 . Cl . Cl}Hg$.

Aus Alkohollösung des Platinsalzes und $HgCl_2$ in äquivalenten Mengen. Lichtgelbe, rhombische Krystalle von 82° Schmelzp. Krystallographisch von Rudelius näher bestimmt. a : b : c = 0,55431 : 1 : 0,59096.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	25,23 %	25,10	25,00 %
Hg	25,87 „	—	26,03 „ .

Das entsprechende Doppelsalz mit Zinnchlorür scheidet sich als rothe, ölige, allmählich erstarrende Fällung ab. Leicht in Chloroform, schwer in Aether und Alkohol löslich. Nicht näher untersucht. Mit Goldchlorid trat äusserst leicht Zersetzung ein unter Abscheidung von Gold. Mit mehr positiven Metallen, wie Co, Ni, Fe, Zn, konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

B. Verbindungen von vierwerthigem Platin.

Radikal Platinpropylsulfin $^{IV}Pt^{SPr_2}_{SPr_2}$

Wie überhaupt in diesem Falle, finden sich keine Isomere.

Chlorid $Cl_2Pt^{SPr_2 . Cl}_{SPr_2 . Cl}$.

Aus α- (oder β-) Chlorid mit Chlorwasser. In kochendem Alkohol löslich, leichter in Chloroform. Lange, hochgelbe, monokline Prismen. Schmelzp. 139°

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	34,03 %	34,23	33,89 %	—
Cl_4	24,78 „	24,43	24,42 „	—
S_2	11,17 „	11,17	—	11,19 %.

Bromid $Br_2Pt\begin{matrix}SPr_2.Br\\SPr_2.Br\end{matrix}$.

Lange, dunkelrothe, monokline Prismen. Schmelzp. 141°.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	25,97 %	26,50	26,45	25,95 %
S_2	8,52 „	8,59	—	8,48 „
Br_4	42,61 „	—	41,67	49,48 „.

Bromochlorid und Chlorobromid.
$Br_2Pt(SPr_2Cl)_2$ und $Cl_2Pt(SPr_2Br)_2$.

Aus β-Chlorid mit Bromwasser sollte man von vornherein jene, aus Tetrachlorid mit 2 Mol. Bromkalium diese Verbindung erwarten. Das Produkt zeigt jedoch in beiden Fällen dasselbe Aussehen, rothgelbe, prismatische Krystalle und denselben Schmelzp. 129°. Ob hiernach die Körper mit einander identisch oder bei verschiedenem Baue nur ähnlich sind, liess sich nicht krystallographisch entscheiden, weil messbare Krystalle nicht erhalten werden konnten.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	29,46 %	29,53	29,24 %
S_2	9,67 „	9,45	9,68 „.

Bei Analyse 1 war das Präparat nach der ersten, bei Analyse 2 nach der zweiten Methode dargestellt.

Eigenthümlicher Weise liessen sich weder das Jodid $J_2Pt(SPr_2J)_2$ noch die Chloro- und Bromojodide in irgend einer Weise erhalten. Bildet sich überhaupt das Tetrajodid, so zerfällt es wenigstens äusserst leicht in β-Jodid und freies Jod.

Basisches Nitrat. Oxynitrat $(HO)_2Pt(SPr_2.ONO_2)_2$.

Diese schon früher als Zersetzungsprodukt des β-Nitrates erwähnte Verbindung wurde als Endprodukt erhalten beim Versuche, aus Tetrachlorid mit 4 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung das gesättigte Nitrat darzustellen. Als Rück-

stand blieb nach freiwilligem Abdampfen ein zähflüssiges Oel, das nach wiederholtem Waschen mit Aether und Wasser, worin es sich nicht löste (dagegen leicht in Alkohol und Chloroform) ziemlich genau obiger Formel entsprach.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	33,11 %	33,95	33,94 %	—
S_2	10,87 „	10,95	11,51 „	—
N_2	4,75 „	—	—	4,89 %.

Das Tetrachlorid der entsprechenden Ammoniakbase giebt in derselben Weise mit Silbersalz in Wasserlösung das basische Nitrat $(HO)_2Pt(NH_3.ONO_2)_2$.

II. Verbindungen des Isopropylsulfides.

Die Verhältnisse gestalten sich hier viel einfacher. Von isomeren Chloriden ist hier keine Rede.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Platoisopropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Pr_2.Cl\\S.i\text{-}Pr_2.Cl\end{matrix}$.

Aus Platochlorkalium mit dem Sulfide. Schwer löslich in Aether und Alkohol (264 Thle. bei 15°), leicht in Chloroform. Zolllange, gelbe Krystalle. Triklin. Schmelzp. 163°.

	Berechnet:	Gefunden:					
Pt	38,84 %	38,93	38,71	38,75	—	38,48 %	—
S_2	12,75 „	—	—	—	12,63 %	12,28 „	—
Cl_2	14,14 „	—	—	—	—	—	—
C_{12}	28,69 „	—	—	—	—	—	28,62 %
H_{28}	5,58 „	—	—	—	—	—	5,48 „

Als Beweis für den symmetrischen Bau des Chlorides verdient bemerkt zu werden, dass Zusatz von 2 Mol. Sulfid des Iso- sowie des Normalpropyles keine Veränderung des Chlorides veranlasst, während dagegen aus dem α-Chloride des Normalpropyles mit 2 Mol. Isosulfid das früher (S. 500) erwähnte gemischte Chlorid entsteht.

Bromid $Pt(S.i\text{-}Pr_2.Br)_2$.

Direct aus Platobromkalium mit dem Sulfide. Rothgelbe, monokline Krystalle. Schmelzp. 174°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,99 %	32,72 %
Br_2	27,07 „	27,10 „.

Jodid $Pt(S.i\text{-}Pr_2.J)_2$.

Direct aus Platojodkalium mit dem Sulfide. Kurze, dicke, rothe Krystalle. Schmelzp. 176°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,47 %	28,49 %
J_2	37,08 „	36,90 „.

Rhodanid $Pt(S.i\text{-}Pr_2SCN)_2$.

Aus Platorhodankalium direct. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 102°. Krystalle wahrscheinlich triklin.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	35,64 %	36,01 %
S_3	23,40 „	23,09 „.

Nitrit $Pt(S\ i\text{-}Pr_2.ONO)_2$.

Ebenfalls nur direct aus Kaliumplatonitrit und dem Sulfide. Farblose, kurze Prismen. Triklin. Zersetzt sich bei 210° ohne zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,38 %	—
S_2	12,24 „	12,42 „	—
N_2	5,35 „	—	5,68 %.

Die Darstellung der übrigen Sauerstoffsalze bietet hier ganz besondere Schwierigkeiten, weil das Chlorid sogar bei Zusatz von 2 Mol. Sulfid weder von Silbersulfat noch -nitrat zersetzt wird. Versuche, das Sulfat aus dem Chlorid mit Schwefelsäure und das Nitrat aus Platinnitrat mit dem Sulfide darzustellen, führten bei der Analyse zu keinen annehmbaren Formeln.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt das Isopropylsulfin auch darin, dass in keiner Weise mit Chlor und Brom, wohl aber ohne Schwierigkeit mit Jod vierwerthige Verbindungen sich erhalten lassen, was um so merkwürdiger erscheinen muss, weil, wie früher erwähnt, bei dem Normal-

propylsulfin wohl sehr leicht ähnliche Verbindungen mit Chlor und Brom, aber nicht mit Jod erhalten werden können.

Platinisopropylsulfinjodid $J_2Pt(S.i\text{-}Pr_2J)_2$.

Aus Kaliumplatinjodid mit 2 Mol. Sulfid. Schwer in Alkohol, leicht in Chloroform löslich. Hübsche dichroitische Krystalle, in durchfallendem Lichte dunkelroth, in reflectirtem violett. Schmelzp. 139°

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,77 %	20,81 %
J_4	54,10 „	54,42 „ .

Es möchte wohl selten der Einfluss des verschiedenen Baues eines Alkoholradikales, wie hier des Propyls und Isopropyls, so scharf hervortreten, wie in den fraglichen Sulfinverbindungen. Das beim Isopropyl, wie es scheint, gänzliche Fehlen der unsymmetrischen Stellung, die Beständigkeit des Chlorides gegen Silbersalze und das ganz abweichende Verhalten in Bezug auf die Tetraverbindungen sind allerdings auffallende Beispiele dieser Verschiedenheit.

IV. Sulfinverbindungen des Butyls, Isobutyls und Benzyls:

von

Hjalmar Löndahl.[1])

I. Normalbutyl C_4H_9 = Bu.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Radikale $\overset{II}{Pt}(SBu_2)_2$ sei es Semidisulfin $Pt\overset{SBu_2}{\underset{\quad}{}}.SBu_2$

oder Sulfin $Pt\overset{SBu_2}{\underset{SBu_2}{}}$

Chloride.

Wie vom Normalpropyl, so giebt es auch hier drei Isomere, die sich theils durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether, theils durch ihre Schmelzpunkte, 77°, 40° und etwa 18°, von einander unterscheiden, indem die leichter schmelz-

[1]) Lunds Univ. Arsskrift Tom. XXIV.

baren auch leichter löslich sind. Bei der gewöhnlichen directen Darstellung (Sulfid und Platochlorkalium) entstehen die zwei letzteren neben einander, bei Gegenwart von Alkohol, wodurch die sonst langsame Einwirkung sehr erleichtert wird, auch das erste. In Bezug auf die Ansichten über die Constitution gilt ganz dasselbe wie bezüglich der Propylsulfinchloride. Lässt man die chemischen Gründe entscheiden, so wäre zunächst das am schwierigsten schmelzbare als das symmetrisch gebaute, also nach meiner Bezeichnung als β-Chlorid zu betrachten, indem es von überschüssigem Sulfid nicht verändert wird, während die anderen beiden dadurch verwandelt werden, dann von diesen das bei 40° schmelzende als unsymmetrisches α-Chlorid und das am leichtesten schmelz- und lösbare als Disulfindoppelsalz mit $PtCl_2$, wenn nicht möglicherweise als nur physikalisch isomeres, anzunehmen.

α-Chlorid.

Platobutylsemidisulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2 . Cl\\ Cl\end{matrix}$

Nach Weibull γ-Chlorid.

Hauptprodukt bei der directen Darstellung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Grosse, orangegelbe Krystalle. Asymmetrisch. Schmelzp. 40°. Das Verhalten gegen Silbersalz beweist auch die Formel (vergl. das Nitrat).

	Berechnet:	Gefunden.	
Pt	34,92 %	34,89 %	—
S_2	11,47 „	10,53 „	—
Cl_2	12,72 „	—	12,39 %.

β-Chlorid. Platobutylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SBu_2 . Cl\\ SBu_2 . Cl\end{matrix}$.

Direct bei Gegenwart von Alkohol oder wie sonst die β-Chloride. Lichter gelb als α, ins Grünliche. Vierseitige, asymmetrische Tafeln. Schmelzp. 77°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	34,95 %	35,16 %
S_2	11,47 „	10,98 „
Cl_2	12,72 „	12,92 „ .

Drittes Chlorid.

Disulfinchloroplatinit $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2 . Cl . Cl\\SBu_2 . SBu_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Direct neben den anderen oder aus Disulfinchlorid (mit $4Bu_2S$) und Platochlorkalium, was der besondere Grund ist, warum Löndahl obige Formel annimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur kaum fest. Schmelzp. 17°—20°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von Weibull, wie die entsprechende Propylverbindung, als einfaches Chlorid betrachtet.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	34,95 %	34,47 %
S_2	11,47 „	10,73 „
Cl_2	12,72 „	12,74 „

Platosulfinbromid $Pt(SBu_2Br)_2$.

Aus dem Sulfate mit KBr oder direct aus Platobromkalium. Braungelbe, rhombische Tafeln. Schmelzp. 65°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	30,14 %	30,20	30,24 %
S_2	9,89 „	8,78	9,90 „
Br_2	24,73 „	24,83	24,85 „

Sulfinjodid $Pt(SBu_2J)_2$.

Bereitet wie das vorige. Dunkelrothe, rhombische Tafeln. Schmelzp. 67°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	26,31 %	26,40	26,36 %
S_2	8,64 „	8,83	8,52 „
J_2	34,28 „	34,56	34,24 „

Sulfinnitrit $Pt(SBu_2 . ONO)_2$.

Direct aus Kaliumplatonitrit oder auf anderem Wege bildet sich nur eine Verbindung. Dicke, farblose, rhombische Krystalle. Schmelzp. 193°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	33,68 %	33,80 %	—
S_2	11,05 „	11,37 „	—
N_2	4,83 „	—	5,52 %.

Semidisulfinnitrat $Pt\overset{SBu_2 . SBu_2 . ONO_2}{ONO_2}$.

Aus α-Chlorid mit Silbernitrat. Obgleich beide in alkoholischer Lösung angewandt wurden, geschah die Einwirkung augenscheinlich in zwei Stadien. Zuerst starke Fällung, dann sehr langsam und erst nach zwei Tagen einigermaassen vollständig, was immer auf die verschiedene Bindungsart der Chloratome hindeutet. Syrupdicke Flüssigkeit.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,92 %	32,54 %
N_2	4,58 „	3,98 „
Cl	—	1,29 „.

Radikal Disulfin $Pt\overset{SBu_2 . SBu_2}{SBu_2 . SBu_2}$.

Die Erfahrung bezüglich dieser Verbindungen stimmt überhaupt mit den bei den übrigen Alkylen, z. B. dem Propyl, gewonnenen. Das Chlorid ist ölig und zersetzt sich äusserst leicht mit Silbersalz. Am beständigsten ist das Sulfat. Das Nitrit fehlt gänzlich.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Wie in der Regel geschieht, bilden sich die Verbindungen ohne Schwierigkeit. Die einzige genauer untersuchte war das

Tetrachlorid $Cl_2Pt(SBu_2Cl_2)_2$.

Aus β- oder α-Chlorid. Kleine, kaum messbare, gelbe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,00 %	31,39 %
S_2	10,17 „	10,39 „
Cl_4	22,57 „	22,22 „.

II. Isobutyl $(CH_3)_2CH . CH_2 = i\text{-}Bu$.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Von den Chloriden $Pt(S . i\text{-}Bu_2)_2Cl_2$ sind zwei bekannt. Bei directer Bildung in Wasserlösung entsteht α, bei Gegen-

wart von Alkohol beide neben einander. Die unterscheidenden Merkmale sind dieselben wie beim Normalpropyl für α und β, d. h. das leichter schmelzbare und leichter in Aether lösliche ist α, das schwerer schmelz- und lösbare β. Die experimentellen Beweise dafür sind auch dieselben, nämlich einmal die Veränderung oder Nichtveränderung bei Einwirkung von Sulfid, sodann die sehr schwierige oder leichte Zersetzung durch Silbernitrat (vergl. die Nitrate).

α-Chlorid.

Platoisobutylsemidisulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.Cl\\Cl\end{matrix}$.

Direct. Dünne, vierseitige, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 83°.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	34,95 %	34,48	33,99 %	—
S_2	11,47 „	—	11,61 „	—
Cl_2	12,72 „	12,44	12,54 „	—
C_{16}	34,41 „	—	—	35,04 %
H_{36}	6,45 „	—	—	6,97 „.

β-Chlorid.

Platoisobutylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.Cl\\S.i\text{-}Bu_2.Cl\end{matrix}$

Wie gewöhnlich oder bei Gegenwart von Alkohol auch direct (vergl. oben). Schiefe, vierseitige, grünlichgelbe Tafeln. Monoklin. Schwerer in Alkohol und Aether löslich. Schmelzp. 139°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	34,95 %	34,87 %	—
S_2	11,47 „	11,36 „	—
Cl_2	12,72 „	11,59 „	—
C_{16}	34,41 „	—	33,73 %
H_{36}	6,45 „	—	6,44 „.

Aus Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich Krystalle ab, die bald matt und undurchsichtig werden, was, wie zuerst Weibull beobachtete, auf der Gegenwart von Krystallchloroform oder Krystallschwefelkohlenstoff beruht. Mit jenem giebt es zwei Verbindungen:

β-Chlorid + $CHCl_3$ mit ber. 17,64%, gef. 17,23% $CHCl_3$ und β-Chlorid + $2CHCl_3$ mit ber. 29,99%, gef. 29,77% $CHCl_3$, mit diesem eine: β-Chlorid + CS_2. Letztere ist auch krystallographisch bestimmt.

Sulfinbromid $Pt(S.i\text{-}Bu_2.Br)_2$.

Aus β-Sulfat mit KBr oder auch direct. Dünne, sechsseitige Tafeln. Schmelzp. 143°—144°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,14 %	30,00 %
Br_2	24,73 „	25,30 „
S_2	9,89 „	9,35 „.

Sulfinjodid $Pt(S.i\text{-}Bu_2J)_2$.

Wie das vorige. Rothe, sechsseitige, rhombische Tafeln. Schmelzp. 187°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	26,31 %	26,34	26,33 %
S_2	8,64 „	8,79	—
J_2	34,28 „	—	34,52 „

Von Nitriten, sowie von den Nitraten, sind hier beide Formen beobachtet worden.

α-Nitrit. Semidisulfinnitrit $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.ONO\\ONO\end{matrix}$

Direct aus Kaliumplatonitrit mit dem Sulfide. Sehr kleine, vierseitige Tafeln, wahrscheinlich rhombisch. Schmelzpunkt 183° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	33,68 %	33,25 %	—
S_2	11,05 „	10,75 „	—
N_2	4,84 „	—	4,94 %.

β-Nitrit. Sulfinnitrit $Pt(S.i\text{-}Bu_2ONO)_2$.

Aus β-Sulfat mit Kaliumnitrit. Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp. 195° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	33,68 %	33,69 %
N_2	4,84 „	4,53 „.

α-Chloronitrat.

Semidisulfinchloronitrat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.ONO_2\\Cl\end{matrix}$

α-Chlorid mit 2 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung giebt bei Verdampfung des Lösungsmittels Krystalle dieser Verbindung neben etwas von einer zähen Substanz, die sich mit Alkohol entfernen liess. Leicht löslich in Chloroform und Aether. Kleine, schiefe, vierseitige Tafeln.

β-Nitrat. Sulfinnitrat $Pt(S.i\text{-}Bu_2.ONO_2)_2$.

β-Chlorid mit Silbernitrat in Alkohollösung wird sehr leicht vollständig zersetzt. In Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Farblose, schief abgestumpfte Prismen, nach Weibull rhombisch. a:b:c = 0,8054:1:0,9386.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,91 %	31,48 %
S_2	10,47 „	10,27 „.

Diese Nitrate sind allerdings von besonderem Interesse in Bezug auf die Frage über die Constitution der beiden Chloride, woraus sie gebildet werden.

β-Sulfat. Sulfinsulfat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.O\\S.i\text{-}Bu_2.O\end{matrix}SO_2+2H_2O$.

Aus β-Chlorid mit Silbersulfat in Wasserlösung. Nach freiwilligem Abdampfen wurde eine beigemischte zähe Substanz mit Aether entfernt und das Salz aus Alkohol, worin es sich sowie in Chloroform leicht löst, umkrystallisirt. Farblose, kleine Prismen mit schief abgestumpften Enden.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,50 %	31,75 %
S_3	15,51 „	15,55 „.

β-Chromat. Sulfinchromat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.O\\S.i\text{-}Bu_2.O\end{matrix}CrO_2$.

β-Sulfatlösung wird mit Kaliumchromat gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Rothe, wohl ausgebildete Prismen. Schmelzp. 154°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,34 %	31,87 %
S_2	10,61 „	10,34 „
Cr	8,62 „	8,50 „.

Platoisobutylsulfinhydrat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.OH\\S.i\text{-}Bu_2.OH\end{matrix}$.

Wird aus β-Sulfat in nicht zu verdünnter Lösung die Schwefelsäure mit Barythydrat abgeschieden, so wird auch ein Theil des Sulfinhydrats als kleberige Substanz ausgefällt. Die Lösung reagirt alkalisch, scheint aber nicht Kohlensäure aufzunehmen. HCl fällt Chlorid. Gab bei 70° getrocknet:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,43 %	38,08 %.

Das Sulfinsulfid wurde aus Sulfatlösung mit K_2S als braune, ölige, allmählich erhärtende Fällung abgeschieden.

Die Disulfinverbindungen scheinen noch unbeständiger zu sein als beim Normalbutyl.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Ausser den gewöhnlichen Chlorirungs- oder Bromirungsmethoden mit Wasser, Chloroform u. s. w. hat Löndahl, wie es scheint, mit besonderem Vortheil eine neue Modification angewandt, indem er das trockne Pulver mit dem Salzbilder behandelte.

Platinisobutylsulfinchlorid $Cl_2Pt\begin{matrix}Si\text{-}Bu_2.Cl\\Si\text{-}Bu_2.Cl\end{matrix}$.

In Chloroformlösung. Gelbe, sechsseitige, recht dicke Tafeln. Monoklin. Schmelzp. 162°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	31,00 %	30,62	30,30 %
S_2	10,17 „	—	10,04 „
Cl_2	22,57 „	—	23,25 „.

Bromid $Br_2Pt(Si\text{-}Bu_2Br)_2$.

Rubinrothe Prismen oder Tafeln. Monoklin. Schmelzpunkt 184°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,16 %	23,93 %.

Bromochlorid $Br_2Pt(Si\text{-}Bu_2Cl)_2$.

Aus β-Chlorid in Chloroformlösung. Rothgelbe Prismen. Monoklin. Schmelzp. 170°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,16 %	—
S_2	8,91 „	8,53 %.

Chlorobromid $Cl_2Pt(Si\text{-}Bu_2Br)_2$.

Trocknes gepulvertes β-Bromid wurde mit trocknem Chlor behandelt. Monokline Prismen. Farbe weniger dunkel als bei dem Bromochlorid. Schmelzp. 164°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,16 %	27,00 %
Cl_2	9,89 „	10,16 „
Br_2	22,28 „	22,90 „

Superjodid $J_2Pt(S.i\text{-}Bu_2J)_2 + J_2$.

Aus Chloroformlösung des Jodids mit Jod in grossen Prismen von dunkler Farbe. Verliert Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht bei 110° vollständig in β-Jodid über.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	15,61 %	15,60 %
J_6	61,01 „	62,85 „.

Superjodochlorid $J_2Pt(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 + J_2$.

Aus β-Chlorid mit Jod in Chloroformlösung. Bildet sich auch, wenn nur 2 Atome Jod zugegen sind. Jod wird schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben. Grosse, dunkle, schief abgestumpfte Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,29 %	18,56 %
S_2	6,00 „	5,67 „
Cl_2	6,66 „	6,39 „
J_4	47,65 „	46,43 „.

Bei der losen Bindung des überschüssigen Jods in diesen Verbindungen möchte es am ehesten mit Krystallwasser, Krystallchloroform u. s. w. zu vergleichen, also rein molekular aufzufassen sein.

Diplatinisobutylsulfinjodochlorid $\begin{matrix} J.\overset{IV}{Pt}(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 \\ J.Pt(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 \end{matrix}$.

Die Lösung (von β-Chlorid mit Jod in Chloroform), woraus sich das Superjodochlorid abgeschieden hat, setzt bei weiterem Eindampfen auch ein rothgelbes Krystallpulver ab, welches beim Behandeln mit Aether ungelöst bleibt. Aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol grosse sechsseitige Tafeln. Dieses Jodochlorid wird auch bei gelindem Erhitzen nicht zersetzt. Entspricht nach der Analyse am besten obiger Formel:

	Berechnet:		Gefunden:		
Pt	28,47 %		28,27	29,52	30,51 %
Cl_2	10,36 „	28,90	—	—	28,28 „
J_2	18,54 „		—	—	
S_2	9,34 „		—	9,67	—

Es wurden ferner Versuche angestellt, in dem Tetrachlorid das Chlor gegen Schwefelsäure und Salpetersäure zu vertauschen. Die Reaction mit den betreffenden Silbersalzen verlaufen jedoch nicht regelmässig und sehr schwierig vollständig. In dem Sulfate scheint die Schwefelsäure zum grössten Theil gegen OH ausgetauscht zu werden und statt des gesuchten Tetranitrates β-Nitrat zu entstehen.

III. Benzyl $C_6H_5.CH_2$ = Bz.

Isomere Formen sind hier nicht aufgefunden worden.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Platobenzylsulfinchlorid $Pt(SBz_2Cl)_2$.

Die Reaction zwischen Benzylsulfid und Platochlorkaliumlösung geht ohne Zusatz von Alkohol sehr schwierig von Statten. Krystallisirt aus Chloroform oder damit gemischtem Alkohol in grünlichgelben Krystallen mit 1 Mol. Krystallchloroform (ber. 14,83 %, gef. 14,95 % nach Weibull), weshalb sie in der Luft bald matt werden. Schmelzpunkt 159°.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	28,10 %	28,02	27,87 %	—
S_2	9,22 „	9,51	8,56 „	—
Cl_2	10,23 „	—	10,12 „	—
C_{28}	48,42 „	—	—	47,29 %
H_{28}	4,03 „	—	—	4,24 „ .

Bromid $Pt(SBz_2Br)_2$.

Direct aus Platobromkalium viel leichter als im vorigen Falle. Aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol erhält man neben einander Krystalle mit 1 Mol. Krystallchloroform und mit 1 Mol. Krystallalkohol (Weibull). Schmelzp. 139°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,90 %	25,04 %
S_2	8,17 „	8,06 „
Br_2	20,43 „	18,11 „ .

Jodid $Pt(SBz_2.J)_2$.

Direct aus Platojodkalium. Schiefe, vierseitige, rothe Prismen. Schmelzp. 129°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,23 %	21,75 %
S_2	7,30 „	7,59 „
J_4	28,96 „	28,48 „ .

Basisches Nitrat $Pt\begin{matrix}SBz.O.NO_2\\SBz.OH\end{matrix}$

Durch Zersetzung des Nitrates aus dem Chlorid mit Silbersalz. In Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht lösliche, syrupöse Masse.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,78 %	27,69 %
S_2	9,12 „	8,36 „ .

Nitrit $Pt(SBz_2.ONO)_2$.

Direct mit Kaliumplatonitrit auch bei Gegenwart von Alkohol sehr träge. Krystallisirt aus Chloroform mit 2 Mol. davon, schnell verwitternd. Schmelzp. 126°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,27 %	26,56 %
N_2	3,92 „	4,09

Das Sulfat konnte aus dem Chlorid mit Silbersulfat nicht erhalten werden. Entweder keine Einwirkung oder beim Erhitzen Zersetzung.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Chlorid $Cl_2Pt(SBz_2.Cl)_2$.

Hochgelbe Prismen. Schmelzp. 172° unter Schwärzung.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	25,49 %		25,71	25,65 %
Cl_4	18,56 „		—	18,04 „

Da das anfängliche Platochlorid von überschüssigem Sulfid nicht verändert wird, ist in obigen Formeln der symmetrische Bau des Radikals angenommen worden.

V. Ueber das Verhalten des Amylsulfids und einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen;

von

C. W. Blomstrand.

In meinem früher citirten älteren Aufsatze wurde auch (S. 196) ein Versuch mit dem Amylsulfid erwähnt, wobei statt des erwarteten Chlorides einer Platoamylbase vom vierwerthigen Schwefel eine vollkommen chlorfreie Platosamylverbindung des gewöhnlichen zweiwerthigen Schwefels erhalten wurde. Die Analyse des stark gelben, in Alkohol ganz unlöslichen Produktes gab nämlich, mit der Formel des Platosamylmercaptides $Pt\begin{matrix}S.C_5H_{11}\\S.C_5H_{11}\end{matrix}$ verglichen:

		Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	48,63 %		48,93	48,22 %
S_2	64	15,96 „		—	16,33 „
C_{10}	120	29,92 „		30,34	—
H_{22}	22	5,49 „		6,10	—
	401	100,00 %			

Ich erhielt diesen Körper zuerst, als ich das Sulfid auf Platosäthylsulfinchlorid einwirken liess, nachher auch bei directer Einwirkung auf Platochlorkalium, also hier statt des Chlorides der einfachen, dort statt desjenigen der gemischten Schwefelbase. Ich hatte für den Augenblick keinen Anlass, über das abweichende Verhalten nachzudenken, und nahm es ohne weiteres als thatsächlich gegeben an, dass in diesem besonderen Falle, wie wahrscheinlich auch bei anderen schwächer wirkenden, kohlenstoffreicheren Alkoholradikalen, eine Zersetzung des Sulfides vor sich geht, indem ohne Erhöhung der Valenz des Schwefels die halbe Menge des Alkyles sich in Form von Chlorid abscheidet, nach der Formel (Amyl = A):

$$Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}SA_2\\SA_2\end{matrix} = Pt\begin{matrix}SA\\SA\end{matrix} + 2\,ACl.$$

Wenn ich jetzt bei der Abfassung dieses Berichtes der Vollständigkeit wegen auch das Amylsulfid zu erwähnen hatte, konnte ich nicht umhin, diese auffallende Beweglichkeit eines an Schwefel gebundenen Alkyles allzu sonderbar zu finden, um nicht auf die Möglichkeit eines Irrthums bedacht zu sein. Das Alkylsulfid hatte sich ganz so verhalten, wie es von einem Sulfhydrate im Voraus zu erwarten war. Die Frage lag nahe: hatte ich vielleicht statt des Amylsulfids Amylsulfhydrat angewandt?

Erneute Versuche mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Amylsulfid haben diesen Verdacht bestätigt. Das Amylsulfid, wie aller Wahrscheinlichkeit nach sämmtliche Alkylsulfide, giebt mit Platinchlorür ein Additions- und nicht ein Zersetzungsprodukt, das normale Chlorid einer Schwefelplatosumbase und nicht eine Verbindung des zweiwerthigen Schwefels.

Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass ich bei den früheren Versuchen Amylsulfhydrat und gar nicht das Sulfid unter den Händen hatte. Das in geringer Menge gelegentlich vorräthige Präparat, welches ich für den ganz beiläufig angestellten Versuch benutzte, war als Amylsulfid käuflich erhalten, und es fiel mir nicht ein, an der Richtigkeit der Angabe zu zweifeln. Als Folge des Irrthums hatte ich eine

Ausnahme von der Regel, die ich beweisen wollte, zugeben müssen. Jetzt hat sich nun gezeigt, dass die Regel (directe Addition von Alkylsulfiden, ganz wie von Ammoniak, zu Metallsalzen) keine Ausnahmen erleidet.

Die Ergebnisse der nun gemachten Versuche[1]) mögen zur Bestätigung des Angeführten kurz erwähnt werden.

Auf Platochlorkalium wirkt das Amylsulfid sehr träge und kaum nach Tagen ganz vollständig ein. Das halbflüssige, zuletzt erhärtende Produkt löst sich leicht in Alkohol und giebt wohl ausgebildete rothgelbe Krystalle vom Chloride $Pt\begin{matrix}SA_2 . SA_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,76 %	31,65 %.

Viel leichter, schon nach einer Viertelstunde, wird Platojodkaliumlösung durch 2 Mol. Amylsulfid völlig entfärbt. Das Jodid $Pt\begin{matrix}SA_2 . J\\SA_2 . J\end{matrix}$ ist leicht in Chloroform, schwer in Alkohol löslich. Rothe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,46 %	24,00 %.

α-Aethylsulfinchlorid mit 2 Mol. Amylsulfid versetzt, giebt eine schmierige Masse und aus Alkohol, worin sich dieselbe leicht löst, lichtgelbe Krystallkrusten. Ob hierin, nach dem niedrigen Platingehalte zu urtheilen, unter vollständiger Verdrängung des Aethylsulfides ein isomeres Platosamylsulfinchlorid oder ein von Disulfinen verunreinigtes gemischtes Chlorid vorliegt, muss noch genauer ermittelt werden. Es handelte sich jetzt nur um den Nachweis, dass hier wie sonst bei den Alkylsulfiden nur von Reactionen des vierwerthigen Schwefels die Rede ist.

Die in dem früheren Aufsatze (a. a. O.) in Betreff des Amyls erwähnte Reaction mit α-Aethylsulfichlorid wäre nun in folgender Weise verändert zu formuliren:

$$Pt\begin{matrix}^{IV}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\Cl\end{matrix} + 2SAH = Pt\begin{matrix}^{II}SA\\SA\end{matrix} + 2HCl + 2^{II}SAe_2.$$

[1]) Während der Abfassung dieses Berichtes von Lund abwesend, verdanke ich Rudelius die Ausführung der Versuche

Es steht also jedenfalls fest, dass der zweiwerthige Schwefel den vierwerthigen Schwefel, sowie das Chlor vollständig verdrängt. Aber bei der leichten Beweglichkeit und andererseits der augenscheinlich unzureichend positiven Wirksamkeit des Wasserstoffs kann die Reaction nicht anders verlaufen.

Noch einfacher erklärt sich die Reaction mit Platochlorkalium:

$$PtCl_2 + 2SAH = Pt(SA)_2 + 2HCl.$$

Sie bildet den natürlichen Uebergang zu der gewöhnlichen, vielfach benutzten mit der reinen Wasserstoffverbindung des Schwefels, wobei beide Wasserstoffatome in ähnlicher Weise abgeschieden werden:

$$PtCl_2 + SH_2 = PtS + 2HCl.$$

In Bezug auf den Vergleich zwischen dem zwei- und vierwerthigen Schwefel und dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff, welcher der Hauptgegenstand dieser ganzen Darlegung gewesen ist, bieten diese Reactionen insofern ein besonderes Interesse dar, dass sie sehr augenfällig hervortreten lassen, was in fraglicher Hinsicht die beiden Grundstoffe von einander unterscheidet.

Um als Basenbilder mehrwerthig zu wirken, muss der Schwefel unbedingt mit den entschiedener positiven und stärker bindenden Alkoholradikalen vereinigt sein. Es genügt nicht, dass zwei Alkyle oder bei Gegenwart eines ähnlich wirkenden Metalles neben diesem ein Alkyl zugegen sind. Auch der dritte Angriffspunkt muss als alkylbindend wirken. $Pt(SR)_2$ lässt sich ebensowenig wie PtS zu Salzsäure addiren, während bekanntlich sogar die reine Wasserstoffverbindung des dreiwerthigen Stickstoffs mit ungemeiner Leichtigkeit zu derlei Additionen fähig ist.

Es erklärt sich also ganz natürlich, dass zwischen Schwefel und Stickstoff auf der niedrigsten Sättigungsstufe (resp. 2 und 3) sich sehr wenige Berührungspunkte finden. Reactionen, wie die erwähnten beim Schwefel ($MCl + SRH = MSR + HCl$ und $2MCl + SH_2 = M_2S + 2HCl$,

pos. M = Metall, R = Alkoholradikal) treten überhaupt bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen NR_2H, NRH_2, NH_3 nicht ein. Um Metallen gegenüber als Amphid zu wirken, muss der dreiatomige Stickstoff theilweise schon negative Atome oder Atomcomplexe, welche die negative Thätigkeit des Ganzen erhöhen, wie z. B. in $K.\overset{III}{N}.CO$, binden. Nur in dem einzigen Falle bei dem zweiatomigen Quecksilber, wobei sich der Stickstoff ganz ausnahmsweise in zwei Punkten auf einmal angreifen lässt, könnte wirklich von einer Substitutionsreaction neben der normalen Additionsreaction die Rede sein, indem wir dort nebeneinander zu unterscheiden haben:

1. $$Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} = Hg\begin{matrix}NH_3.Cl\\NH_3.Cl\end{matrix}$$

und

2. $$Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} = HgNH + HCl + NH_4Cl,$$

jedoch immer noch mit dem auch in letzterem Falle sehr wesentlichem Unterschiede von der entsprechenden Schwefelreaction, dass, wie sonst überall, unter Steigerung des Atomwerthes ein Derivat des Ammoniumchlorides

$$\overset{III}{HgNH} + HCl = \overset{V}{HgNH_2}.Cl$$

unmittelbar entsteht.

Es wird allerdings, beiläufig gesagt, hiermit keineswegs die Existenz von Metallverbindungen geleugnet, in welchen der dreiatomige Stickstoff dem zweiatomigen Schwefel in den Metallsulfiden vollständig entspricht. Sie entstehen aber unter ganz anderen Umständen, als die hier fraglichen, oder wo eine jede Veranlassung zur Salzbildung von vornherein fehlt, wie z. B. das Zinkamid $Zn\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, dem Sulfhydrate KSH völlig entsprechend, bei Zersetzung von Zinkäthyl durch Ammoniak mit dem gänzlich indifferenten Aethan C_2H_6 als Nebenprodukt, das Zinknitrid Zn_3N_2, entsprechend dem Sulfid ZnS, aus dem vorigen bei Zerstörung durch Hitze u. s. w. Durch ihre Unbeständigkeit erinnern sie übrigens an die

öfters heftig explosiven Ammoniakderivate von mehr negativen oder aus anderen Gründen nicht amminbildenden Grundstoffen, wie Jod, dem dreiwerthigen Golde[1]) u. s. w.

Die Entstehung von wahren Metallamminen setzt natürlich immer voraus, dass die beiden Angriffspunkte des fünfatomigen Stickstoffs mitwirken, und zwar unerlässlich so, dass nach der Reaction an dem einen derselben ein negatives Glied des Ganzen sich gebunden findet.

Wie aus unserer ganzen Darlegung erhellt, wiederholt sich nun vollständig dasselbe Spiel der überall thätigen, zur Salzbildung strebenden Kräfte bei Entstehung der Metallsulfinverbindungen des vieratomigen Schwefels, wenn nur die unerlässlichen Bedingungen erfüllt werden, um der an sich allzu entschieden negativen Natur des Grundstoffes entgegenzuwirken, d. h. wenn neben dem Metalle und dem negativen Gliede des zu bildenden Salzes statt Wasserstoff nur Alkoholradikale zugegen sind. Unter solchen Umständen macht sich die vollkommene Uebereinstimmung zwischen vieratomigem Schwefel und fünfatomigem Stickstoff erst vollständig geltend.

Wenn also nicht nur SM_2 sondern auch SMR dem zur Salzbildung durch Addition erregenden Einflusse von HCl vollkommen widersteht, so lässt sich dagegen mit aller Sicherheit annehmen, dass die Reaction ohne Schwierigkeit von Statten geht, wenn im letzteren Falle statt des Chlorids von Wasserstoff ein Alkylchlorid denselben Einfluss ausübt, nach der Formel:

$$\overset{II}{MSR} + RCl = \overset{IV}{MSR_2} . Cl.$$

Die leichte Entstehung von den wahren Schwefelwasserstoffderivaten der Metalle, welche wir Mercaptide nennen, würde also für die Darstellung von Salzen der Metallschwefelbasen oder Metallsulfinen eine im vorigen nicht erwähnte einfache Methode ergeben. Sie wäre, um so zu sagen, eine Umkehrung des früher benutzten ($SR_2 + MCl = MSR_2 . Cl$) oder, wenn man so lieber will, der ursprünglichen Reaction von Oefele ($SR_2 + RCl = SR_3 . Cl$) noch mehr entsprechend.

[1]) Das einatomige mehr positive Gold giebt normale Amminsalze.

Man hätte demnach zur Darstellung von Platosulfinsalzen z. B. Aethylsulfhydrat in Platochlorkaliumlösung zu leiten und das trockene Produkt mit Jodäthyl oder einem anderen Alkyljodid zu behandeln, nach der allgemeinen Formel:

$$Pt\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix} + 2R'J = Pt\begin{matrix}SRR'.J\\SRR'.J\end{matrix}.$$

Die Reaction verdiente in doppelter Hinsicht experimentell geprüft zu werden.

Wenn beiderseits z. B. Aethyl angewandt wird, so kann es jedenfalls als unzweifelhaft betrachtet werden, dass das erhaltene Jodid nach der Formel $Pt\begin{matrix}SAe_2.J\\SAe_2.J\end{matrix}$ oder symmetrisch gebaut ist. Die Annahme, dass diese Formel dem schon bekannten, auf anderem Wege erhaltenen Platoäthylsulfinjodid zukommt, könnte also aus dem Bereiche der reinen Hypothese gehoben werden. Von noch grösserem Interesse würde es sein, das Additionsprodukt mit Aethylchlorid mit den beiden im Voraus bekannten isomeren Platosulfinchloriden des Aethyls zu vergleichen.

Die gemischten Platosulfinbasen, zu welchen man andererseits in directer Weise gelangen sollte (zum Unterschiede von den im Vorigen mehrmals erwähnten Isomeren, wie $Pt\begin{matrix}SAe_2.J\\SPr_2.J\end{matrix}$, mit zwei Alkylen an jedem Schwefelatom, wie $Pt\begin{matrix}SAePr.J\\SAePr.J\end{matrix}$), lassen sich natürlich auch nach der gewöhnlichen Methode erhalten, indem man, wie auch Rudelius bei schon angestellten Versuchen mit einigen solchen gethan hat, von dem im Voraus dargestellten gemischten Sulfide, wie Aethylpropylsulfid SAePr, ausgeht. Aber auch deshalb wäre die Methode in diesem besonderen Falle bemerkenswerth, weil sie Anlass geben könnte, die früher schon von mehreren Chemikern behandelte Frage über die Verschiedenheit oder Nichtverschiedenheit der Angriffspunkte des vieratomigen Schwefels in Rücksicht zu nehmen. Es wäre z. B. durch den Versuch zu entscheiden, ob die Additionsprodukte von $Pt(SC_2H_5)_2 + 2C_3H_7J$, von $Pt(SC_3H_7)_2 + 2C_2H_5J$

und endlich von $PtJ_2 + 2S\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}$ oder überhaupt die in verschiedener Weise darstellbaren Sulfinjodide von der Formel: $Pt\big(S(C_2H_5)(C_3H_7)J\big)_2$ mit einander vollkommen identisch sind oder nicht. Die Zahl der Variationen ist keine geringe und, abgesehen von der Möglichkeit einer Umlagerung, ihre Verschiedenheit in Bezug auf den inneren Bau des Ganzen nicht zweifelhaft. Was vor Allem dieser Untersuchungsmethode einen bestimmten Vorzug vor der früher angewandten verleihen möchte, ist die Beschaffenheit der Verbindungen, deren genauer Vergleich über den Einfluss der Angriffspunkte entscheiden soll, indem die reinen Alkylsulfinsalze, wie

$S(C_2H_5)_2 + C_3H_7Cl$, $S(C_2H_5)(C_3H_7) + C_2H_5Cl$ u. s. w.

bei weitem nicht so scharf markirte und genau zu bestimmende Eigenschaften zeigen, wie es die Haloidsalze und die Nitrite der Platosulfine thun, und zwar besonders in der Hinsicht, dass sie wegen ihrer in der Regel ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit zu der hierbei so besonders wichtigen genauen krystallographischen Bestimmung eine gute Gelegenheit darbieten möchten.

Aber auch ohne Rücksicht auf specielle Aufgaben, wie die hier flüchtig berührten, fehlt es allerdings nicht an Veranlassungen, die Frage über die Schwefelplatinbasen der verschiedenen Alkoholradikale noch weiter, als es schon geschehen ist, experimentell zu verfolgen.

Lund, September 1888.

Nachschrift. In Bezug auf das zuletzt Angeführte kann ich nicht unerwähnt lassen, dass es bei vorläufigen Versuchen, mit Jodäthyl und Platoamylsulfid so wie ferner mit Jodamyl und Platoäthylsulfid, sich jedenfalls gezeigt hat, dass die Addition unter Bildung von Sulfinjodiden wirklich, wie es erwartet war, wenn auch ziemlich träge, von Statten geht. Rücksichtlich der besonderen Frage über die gemischten Sulfine wird natürlich die Hauptschwierigkeit darin liegen, dass hier wie sonst in ähnlichen Fällen, die Möglichkeit einer gleichzeitigen Substitution nicht ausgeschlossen ist.

Lund, December 1888.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

III. Abhandlung.

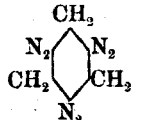
Ueber Tri-Azoverbindungen;

von

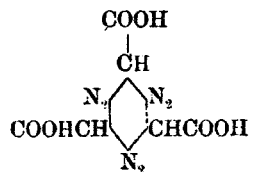
Th. Curtius und J. Lang.

Durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Aetzalkali in der Wärme auf Diazoessigäther entsteht, wie der eine von uns früher mitgetheilt hat[1]), das Alkalisalz einer stickstoffreichen Fettsäure, welche sich von den normalen diazotirten Säuren der aliphatischen Reihe wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie im freien Zustande beständig ist und beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme ihren Stickstoff in Gestalt von Hydrazin ausgiebt.

Dieser Säure kommt die Zusammensetzung $C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$ zu. Sie besitzt die dreifache Molekulargrösse der Diazoessigsäure und kann als Tricarbonsäure eines Triazotrimethylens aufgefasst werden. Da die Triazotrimethylentricarbonsäure durch Vereinigung dreier Moleküle Diazoessigsäure entsteht und zwar jedenfalls unter Umwandlung der an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Diazogruppen $\begin{matrix}|\\C\\|\\|\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}N\\\\N\end{matrix}$ in mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettete Azogruppen $-\overset{|}{C}-N=N-\overset{|}{C}-$, soll dieselbe als Tri-Azoessigsäure bezeichnet werden.



Triazotrimethylen



(Triazotrimethylentricarbonsäure=) Tri-Azoessigsäure.

[1]) Curtius, Ber. 20, 1632.

Die folgenden Untersuchungen bilden die experimentelle Grundlage für die in obigen Sätzen gegebenen Hypothesen, welch' letztere erst in einer späteren Abhandlung ausführlich erörtert werden sollen.

Darstellung von Tri-Azoessigsäure aus Diazoessigäther.

Durch zahlreiche Versuche wurde folgende Methode als die beste ermittelt: 80 Grm. Aetznatron werden in 120 Grm. Wasser in einem Literkolben aufgelöst, und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 50 Grm. Diazoessigäther in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln zufliessen gelassen. Der Diazoessigäther wird anfangs nur sehr langsam angegriffen, dann erfolgt plötzlich eine stürmische Reaction, nach deren Verlauf die Ausscheidung des gelbgefärbten Salzes beginnt, und welche nun auf weiteren Zusatz von Diazoessigäther auch ohne künstliche Zufuhr von Wärme regelmässig vorwärts schreitet. Der Inhalt des Kolbens bildet schliesslich eine gelbgefärbte, halbfeste Masse, welche nach dem Erkalten nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diazoessigäthers besitzt. Bei dieser Reaction findet nur ausserordentlich geringe Stickstoffentwicklung statt; gegen ihr Ende kann etwas ammoniakalisch riechendes Gas nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten des Inhaltes füllt man den Kolben mit etwa 95 procent. Alkohol und schüttelt gut durch, worauf die breiige Masse eine feinkörnige, krystallinische Struktur annimmt. Man lässt absitzen, giesst den Alkohol, in welchem das Salz vollkommen unlöslich ist, ab, und decantirt noch drei bis vier Mal mit je einem halben Liter frischen Alkohols, bevor man die Masse schliesslich absaugt. Das Salz wird drei Mal mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether mehrmals gewaschen. Dasselbe bildet nach dem Trocknen auf dem Teller ein äusserst feinzertheiltes, hellgelbes, wenig hygroskopisches Pulver, welches aus winzigen anisotropen Nädelchen besteht.

Aus 50 Grm. Diazoessigäther erhält man 55—60 Grm. Natronsalz.

Da man einen grossen Ueberschuss an Aetznatron

anwenden muss, so ist die beschriebene sorgfältige Reinigung durchaus geboten. Zur Gewinnung der Tri-Azoessigsäure übergiesst man in einer Literflasche 100 Grm. Natronsalz mit einer Mischung von 450 Grm. Wasser und 200 Grm. conc. Schwefelsäure. Hierbei erfolgt sehr geringe Entwicklung von Kohlensäure.[1]) Man schüttelt gut durch, bis dieselbe beendet ist und lässt 12 Stunden stehen. Die abgeschiedene Säure wird abgesaugt, mit Eiswasser dreimal ausgewaschen und auf dem Teller an der Luft getrocknet. In diesem Zustande stellt sie eine goldgelbe, blättrige, glänzende Masse dar, welche von Natronsalzen nahezu vollkommen befreit ist und sofort einen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Man kann auch die Gewinnung der Säure aus dem Rohnatronsalz in der Weise variiren, dass man dasselbe zunächst umkrystallisirt. Man löst das Salz in einem Kolben auf freiem Feuer unter tropfenweisem Zusatz von Schwefelsäure, bis die durch überschüssiges Aetznatron hervorgerufene alkalische Reaction verschwunden ist, in möglichst wenig kochendem Wasser, kühlt sofort mit Eis ab und trennt das ausgeschiedene Salz nach höchstens zweistündigem Stehen von der Lösung, indem man dasselbe, ohne weiter auszuwaschen, möglichst gut absaugt. Aus dem eiskalten Filtrat gewinnt man durch sofortigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge reiner Tri-Azoessigsäure in blättrigen oder körnigen Krystallen. Krystallisirt man das Rohnatronsalz, ohne mit Schwefelsäure genau zu neutralisiren, aus Wasser um, und lässt das Filtrat des in viel geringerer Menge wieder ausgeschiedenen Salzes etwa zehn Stunden stehen, so fällt auf Zusatz von Mineralsäuren keine Tri-Azoessigsäure mehr aus; dieselbe ist nach der Gleichung $C_3H_3N_6(COOH)_3 = 3CO_2 + C_3H_6N_6$ unter Kohlensäureentwicklung in einen später zu beschreibenden Körper $C_3H_6N_6$ übergegangen.

Die Menge des ausgeschiedenen Natronsalzes ist nur dann beträchtlich, wenn man in der beschriebenen Weise

[1]) Fügt man zu dem Natronsalz zuerst Wasser und dann Schwefelsäure, so findet sehr lebhafte Gasentwicklung statt.

beim Umkrystallisiren verfährt. Das Salz wird auf dem Teller getrocknet und kann nun, ohne Veränderung zu erleiden, durch nochmaliges Umkrystallisiren völlig gereinigt werden.

Zur Darstellung der Säure aus diesem reinen Salze stellt man eine kalt gesättigte wässrige Lösung her, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und lässt mehrere Stunden stehen. Die Säure scheidet sich hierbei in kleinen, blitzenden, tieforangerothen Krystallen fast vollständig als pulveriger Niederschlag aus. Letzterer wird mit Eiswasser mehrmals gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Einzig in dieser Form ergab die Säure eine ganz constante Zusammensetzung, welche der Formel $(CHN_2COOH)_3 + 3H_2O$ entspricht. Die blättrige Säure scheint dagegen mit 2 Mol. Wasser zu krystallisiren, der Schmelzpunkt beider Produkte ist übrigens derselbe. Nach dem Fällen und Auswaschen ist die Säure vollkommen rein, sie giebt keine Schwefelsäurereaction, zeigt einen scharfen Schmelzpunkt und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne Spuren zu hinterlassen.

Umkrystallisiren kann man Tri-Azoessigsäure aus heissem Wasser oder Eisessig nur unter grossen Verlusten. Aus anderen Lösungsmitteln, wie Aceton oder Alkohol, scheidet sie sich als unansehnliches Pulver aus.

Man kann bei der Darstellung der Säure auch vom Kalisalz ausgehen. Da die Tri-Azoessigsäure indessen aus ihrem Kalisalz durch Mineralsäuren niemalz frei von Alkali abgeschieden wird, so dass man das Produkt mehrmals aus heisser, verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren muss, empfiehlt sich diese Methode weniger.

Aetzkali greift Diazoessigäther in derselben wässrigen Verdünnung, welche bei der Darstellung des Natronsalzes angegeben wurde, viel schwerer an. Zur Darstellung von tri-azoessigsaurem Kali lässt man 50 Grm. Diazoessigäther zu 80 Grm. reinem Aetzkali, in 60 Grm. Wasser gelöst, zufliessen. Auch hier gewinnt man, indem im weiteren ganz wie bei der Darstellung des Natronsalzes verfahren wird, etwas mehr Kalisalz, als das Gewicht des angewandten Diazoessigäthers beträgt. Beim Umkrystallisiren zeigt sich

das durch überschüssiges Alkali stark verunreinigte Rohkalisalz weniger beständig. Es ist leichter löslich, als das Natronsalz, scheidet sich aber vollständiger und zwar in herrlichen, zolllangen, orangegelben Prismen aus der heissen, wässrigen Lösung aus, während das Natronsalz stets als körnige, aus feinen Nädelchen bestehende Masse erhalten wird.

Allgemeine Eigenschaften der Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$, aus der kalt gesättigten Lösung des Natronsalzes durch Fällen erhalten, krystallisirt in kleinen, blitzenden, tieforangegelben, vierseitig scharfwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen Tafeln. In kaltem Wasser ist die Säure fast unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie unter partieller Zersetzung (Hydrazinbildung) leicht aufgenommen. Sehr leicht löslich ist sie schon in kaltem, absolutem Alkohol. Von heissem Alkohol wird sie allmählich zersetzt. Sie löst sich ebenfalls in kaltem Aceton, dagegen nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. Aus Eisessig kann man Tri-Azoessigsäure unter partieller Zersetzung ebenfalls umkrystallisiren. In Folge dieser Zersetzung scheiterten die Versuche zur Bestimmung ihres Molekulargewichts durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig nach Raoult's Methode.

Tri-Azoessigsäure zersetzt sich durch schnelles Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 149°, schmilzt bei 152° und bildet bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine farblose Flüssigkeit. Die Säure zersetzt sich, jedoch sehr langsam, schon durch längeres Erhitzen auf 60° unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung. Man kann daher den Krystallwassergehalt der Substanz nicht direct bestimmen. Auf dem Platinblech verzischt sie wie Schiesspulver unter Entwicklung von viel Blausäure. Tri-Azoessigsäure wird in alkoholischer Lösung von Jod nicht angegriffen, färbt sich mit den Dämpfen von salpetriger Säure carminroth (Bildung von Tri-Azoxyessigsäure), färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte grün, in der Wärme unter langsam auftretenden Reductionserscheinungen.

0,3594 Grm. gaben, mit CuO verbrannt und im Sauerstoffstrom lange geglüht, 0,2983 Grm. CO_2 und 0,1355 Grm. H_2O; entsprechend 0,08139 Grm. C und 0,01505 Grm. H.

0,1728 Grm., mit CuO verbrannt, lieferten 42,6 Ccm. N bei 21° und 744 Mm.; entsprechend 0,04743 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$:			Gefunden:
C_6	= 72	23,07 %	22,64 %
H_{12}	= 12	3,84 „	4,19 „
N_6	= 48	26,92 „	27,26 „
O_6	= 144	46,17 „	46,01 „
M	= 132	100,00 %	100,00 %

$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ lufttrocken, scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung bei langsamem Erkalten in goldglänzenden, flimmernden Blättchen, bei raschem Erkalten in Nadeln aus. Diese Substanz zeigt dieselben Eigenschaften wie die Säure mit 3 Mol. Wasser.

1. 0,2503 Grm. lufttrockene Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2225 Grm. CO_2 und 0,0989 Grm. H_2O; entspr. 0,068 Grm. C und 0,01098 Grm. H.

0,1831 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47,1 Ccm. N bei 22° und 742 Mm.; entspr. 0,05205 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1343 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1288 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O; entspr. 0,03349 Grm. C und 0,006722 Grm. H.

0,1426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,6 Ccm. N bei 22° und 742 Mm.; entspr. 0,02277 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$:			Gefunden: 1.		2.	
C_6	= 72	24,83 % C	24,25	C	24,94 %	C
H_{10}	= 10	3,44 „ H	4,39	H	5,00 „	H
N_6	= 84	28,23 „ N	28,43	N	28,00 „	N
O_8	= 128	43,50 „ O	42,93	O	42,06 „	O
M	= 294	100,00 %	100,00		100,00 %	

Man kann auch in dieser Säure den Krystallwassergehalt nicht für sich bestimmen, indem die Grenze, bei welcher die Abspaltung der Kohlensäure eintritt, sich nicht feststellen lässt.

Die Säure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ wurde aus kaltem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt und in Form eines feinen, gelben Krystallpulvers erhalten, welches aus winzigen, wenig regelmässigen, anisotropen Kryställchen

bestand. Die Analyse bewies, dass die Zusammensetzung der Substanz auch jetzt noch der Formel $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ entsprach.

0,2631 Grm., mit CuO verbrannt und im Sauerstoffstrom lange geglüht, gaben 0,2206 Grm. CO_2 und 0,0978 Grm. H_2O; entsprechend 0,06015 Grm. C und 0,0978 Grm. H.

0,1477 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,8 Ccm. N bei 48° und 736 Mm.; entspr. 0,04013 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. für $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$:		Gefunden:
C_6 = 72	23,07 % C	22,86 % C
H_{12} = 12	3,84 „ H	4,13 „ H
N_6 = 14	26,92 „ N	27,17 „ N
O_9 = 144	46,17 „ O	45,84 „ O
M = 312	100,00 %	100,00 %

Salze der Tri-Azoessigsäure.

Die neutralen Salze der Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOR)_3$ enthalten ebenso wie die Tri-Azoessigäther das in der freien Säure auffallend fest gebundene Krystallwasser nicht mehr.

Tri-Azoessigsaures Kali $C_3H_3N_6(COOK)_3$ wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode gewonnen. Es krystallisirt aus heissem Wasser bei langsamer Abkühlung in orangegelben, rechtwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen Prismen von beliebiger Grösse. Durch schnelles Abkühlen scheidet es sich in feinen, citrongelben Nädelchen aus. Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem; durch kochendes Wasser wird es in reinem Zustande nicht verändert, ebensowenig durch Erhitzen auf 300°. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether Chloroform u. s. w.

1. 0,4795 Grm. gaben, mit chroms. Blei verbrannt, 0,3368 Grm. CO_2 u. 0,0484 Grm. H_2O; entspr. 0,09191 Grm. C u. 0,005377 Grm. H.

0,1198 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 Ccm. N bei 9,5° u. 738 Mm.; entspr. 0,0275 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,1048 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0721 Grm. K_2SO_4; entspr. 0,03232 Grm. K.

2. 0,2662 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1946 Grm. CO_2 u. 0,0313 Grm. H_2O; entspr. 0,05307 Grm. C u. 0,003477 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0900 Grm. K_2SO_4; entspr. 0,04034 Grm. K.

	Berechnet für: $C_3H_3N_6(COOK)_3$		Gefunden: 1.	2.
C_6	= 72	19,37 % C	19,14 C	19,93 % C
H_3	= 3	0,80 „ H	1,12 H	1,30 „ H
N_6	= 84	22,58 „ N	22,95 N	— „ N
K_3	= 117	31,44 „ K	30,84 K	31,08 „ K
O_6	= 96	25,80 „ O	25,95 O	— „ O
M	= 372	100,00 %	100,00	—

Tri-Azoessigsaures Natron $C_3H_3N_6(COONa)_3$. Wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode erhalten. Krystallisirt stets in winzigen, hellgelben, verfilzten Nädelchen, welche im Gegensatz zum Kalisalz eine unansehnliche Masse bilden. Das Salz ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich, als das Kalisalz. Es wird durch Kochen mit Wasser ebenfalls nicht verändert und ist in Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich.

1. 0,2873 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2326 Grm. CO_2 u. 0,0269 Grm. H_2O; entspr. 0,06345 Grm. C u. 0,002988 Grm H.

0,2699 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1752 Grm. Na_2SO_4; entspr. 0,05675 Grm. Na.

2. 0,3895 Grm. gaben, mit chroms. Blei verbrannt, 0,2998 Grm. CO_2 u. 0,0473 Grm. H_2O; entspr. 0,08177 Grm. C u. 0,005255 Grm. H.

0,2393 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1517 Grm. Na_2SO_4; entspr. 0,04915 Grm. Na.

	Berechnet für $C_3H_3N_6(COONa)_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_6	= 72	22,22 % C	22,085 C	21,06 % C
H_3	= 3	0,92 „ H	1,04 H	1,35 „ H
Na	= 69	21,29 „ Na	21,08 Na	20,53 „ Na

Tri-Azoessigsaures Ammonium $C_3H_3N_6(COONH_4)_3$ wurde durch Eindampfen der freien Säure mit Ammoniak im Vacuum erhalten.

Krystallisirt aus Wasser wie das Kalisalz in orangegelben, langen Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind und bei 222° schmelzen.

0,1371 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 51,6 Ccm. N bei 25° u. 739 Mm.; entspr. 0,0559 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(CO_2NH_4)_3$:		Gefunden:
N = 14	40,77 %	40,78 %

Tri-Azoessigsaures Silber $C_3H_3N_6(CO_2 . Ag)_3$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung der reinen Alkalisalze als hellgelber, beim Trocknen nur wenig nachdunkelnder Niederschlag aus. Das Salz ist in Wasser unlöslich. Im trocknen Zustande verpufft es ziemlich heftig. Als der Körper feucht länger aufbewahrt und dann getrocknet wurde, explodirte er im Reagensrohr erhitzt jedesmal mit hellrothem Licht.

0,3030 Grm., bei 70° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1270 Grm. CO_2 u. 0,0222 Grm. H_2O; entspr. 0,03488 Grm. C u. 0,00247 Grm. H.

0,2084 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,7 Ccm. N bei 6° und 733 Mm.; entspr. 0,03018 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. für $C_3H_3N_6(CO_2Ag)_3$:		Gefunden:
$C_6 = 72$	12,39 %	11,52 %
$H_3 = 3$	0,86 „	0,81 „
$N_6 = 84$	14,48 „	14,48 „

Tri-Azoessigsaures Kupfer fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu der wässrigen Lösung der Alkalisalze als tief dunkelgrüner, wenig löslicher Niederschlag aus. Das Mangansalz, lebhaft polarisirende, optisch zweiaxige Täfelchen, und das Bleisalz, weberschiffchenförmige, anisotrope Kryställchen, wurden ebenso, ersteres als bräunlicher, letzteres als hellgelber Niederschlag erhalten. Das Wismutsalz ist gelbgrün gefärbt. Das hellgelbe, feinpulverige Baryumsalz ist in Wasser ganz unlöslich.

Aether der Tri-Azoessigsäure.

Die Aether der Tri-Azoessigsäure theilen mit den Diazoessigaethern, mit denen sie polymer sind, die Eigenschaft, dass sie im Gegensatz zu den zugehörigen Säuren ungemeine Beständigkeit besitzen, und, wenn auch nur sehr schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Durch kochendes Wasser werden dieselben nicht angegriffen. Sie destilliren, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffs der Luft, partiell unzersetzt. Beim Behandeln mit Alkalien regeneriren sie die Alkalisalze, aus welchen die Tri-Azoessigsäure auf Zusatz von Mineralsäuren ausfällt, bei energischerer Einwirkung des Alkalis erleiden die Aether natürlich unter Kohlensäureabspaltung dieselbe Zersetzung, wie die freie Säure. Die

Aether reagiren neutral, werden durch Säuren viel schwieriger angegriffen, als Tri-Azoessigsäure selbst, und geben mit salpetriger Säure Carminfärbung.

Die Aether entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure bei Gegenwart von Benzol oder durch unmittelbare Einwirkung des Jodalkyls. Die Ausbeute ist gering, da namentlich ein Ueberschuss von Jodalkyl ausserordentlich schädlich wirkt. In letzterem Falle entstehen unkrystallisirbare, syrupförmige Körper, welche trimethylaminartig riechen und vielleicht Additionsproducte von Jodalkyl an Tri-Azoessigsäureäther repräsentiren. Das Kalisalz wird von Jodäthyl bei 100° im zugeschmolzenen Rohr nicht angegriffen.

Man digerirt am zweckmässigsten das reine Silbersalz wiederholt mit Jodäthyl oder einem Gemisch von Jodäthyl und Benzol auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, kocht mit Aether aus und verdampft das Filtrat im Luftstrom in der Kälte. Der Rückstand wird abgesaugt und aus heissem Aether oder Wasser umkrystallisirt.

Tri-Azoessigsäureäthyläther $C_3H_3N_6(CO_2C_2H_5)_3$ krystallisirt aus Aether in grossen, derben, morgenrothen Prismen von unvergleichlicher Schönheit, welche dem monosymmetrischen System angehören.

Herr Dr. Liweh hatte die Güte, die Krystalle zu messen und berichtet darüber folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1{,}2017 : 1 : 1{,}3614$$
$$\beta = 73^\circ 45'.$$

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty$ (010); $0P$ (001); $\infty P \frac{1}{2}$ (210); $\infty P \infty$ (100); $+P(\bar{1}11)$.

Winkeltabelle:

	Gemessen:	Berechnet:
$\bar{1}11 : 001$	$= *47^\circ 55'$	—
$\bar{1}11 : 210$	$= 58^\circ 12'$	$58^\circ 52'$
$\bar{1}11 : 010$	$= 54^\circ 24'$	$55^\circ 13'$
$\bar{1}11 : 100$	$= *74^\circ 27'$	—
$001 : 100$	$= *73^\circ 45'$	—
$001 : 010$	$= 90^\circ —$	$90^\circ —$
$001 : 210$	$= 76^\circ 7'$	$75^\circ 58'$
$210 : 2\bar{1}0$	$= 60^\circ 4'$	$59^\circ 56'$

Tri-Azoessigäthyläther wird leicht von heissem, schwer von kaltem Aether aufgenommen. In kaltem Alkohol ist er leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Substanz nur sehr schwierig. Durch kochendes Wasser wird er nicht verändert. Der Aether schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich dann und krystallisirt nach dem Erkalten in kleinen, glänzenden Prismen aus. Er schmilzt bei 110° völlig unzersetzt und lässt sich im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur anderen sublimiren, destillirt aber bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 270° unter starker Zersetzung. In Folge dessen gaben Dichtigkeitsbestimmungen, nach V. Meyer's Methode im Diphenylamin- oder Schwefelbade in einer Stickstoffathmosphäre ausgeführt, keine brauchbaren Resultate. Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ergaben indessen unzweifelhaft, dass das Molekül der Substanz dreimal so gross ist, wie dasjenige des gewöhnlichen Diazoessigäthers $CHN_2COOC_2H_5$. Letztere Versuche wurden mit gütiger Erlaubniss des Herrn Professor Dr. E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt.

E = Erstarrungspunkt des angewandten Benzols.

E' = Erstarrungspunkt einer Auflösung von 0,406 Grm. Tri-Azoessigsäureäthyläther in 28,55 Grm. desselben Benzols.

C = E — E' beobachtete Depression.

A = für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Benzol berechnete Depression.

T = „molekulare Depression" des Benzols = 49.

M = T A = gesuchte Molekulargrösse des Tri-Azoessigäthers.

	Gefunden:					Berechnet auf $C_3H_3N_6(CO_2C_2H_5)_3$:
	E	E'	C	A	M	M
Vers. 1:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 2:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 3:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 4:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342

0,2003 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3074 Grm. CO_2 und 0,0989 Grm. H_2O; entspr. 0,08382 Grm. C u. 0,01088 Grm. H.

0,0975 Grm., mit CuO verbrannt, lieferten 21,7 Ccm. N. bei 21° und 742 Mm.; entspr. 0,02418 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. für $C_3H_3N_6(CO_2C_2H_5)_3$:		Gefunden:
C_{12} = 144	42,10 %	41,84 %
H_{18} = 18	5,26 „	5,49 „
N_6 = 84	24,56 „	24,80 „
O_6 = 96	28,08 „	27,87 „
M = 342	100,00 %	100,00 %

Tri-Azoessigsäure-Methyläther $C_3H_3N_6(CO_2CH_3)_3$

bildet sich erst durch längere Einwirkung von Jodmethyl auf tri-azoessigsaures Silber. Der Körper ist in Aether sehr schwer löslich und krystallisirt schlecht daraus. Aus Wasser scheidet sich der Aether in kleinen, gestreiften, scharf rechtwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen, ziegelrothen Tafeln aus. In Wasser ist er viel leichter löslich als der Aethyläther. Er schmilzt bei 167° bis 168° unzersetzt, sublimirt im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur andern, zersetzt sich aber beim Destilliren noch stärker, als der Aethyläther.

0,1306 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1715 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O; entspr. 0,0468 Grm. C u. 0,00577 Grm. H.

0,0514 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 12,5 Ccm. N bei 15° u. 730 Mm.; entspr. 0,01421 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(CO_2CH_3)_3$:		Gefunden:
C_9 = 124	36,00 % C	35,83 % C
H_{12} = 12	4,00 „ H	4,42 „ H
N_6 = 84	28,00 „ N	27,65 „ N
O_6 = 96	32,00 „ O	32,10 „ O
M = 300	100,00 %	100,00 %

Tri-Azoessigsäureisopropyläther, aus Isopropyljodid und tri-azoessigsaurem Silber gewonnen, erstarrt nur sehr schwierig krystallinisch zu kleinen Nadelbüschelchen und ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Tri-Azoacetamid $C_3H_3N_6(CONH_2)_3$ kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen von Diazoessigäther mit concentrirtem wässrigen Ammoniak gewonnen werden.

a. Darstellung aus Tri-Azoessigäther.

Tri-Azoessigäther wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Es scheidet sich sofort unter Hellfärbung der vorher dunkelgefärbten Lösung Tri-Azoacetamid als hellgelbes Krystallpulver ab. Leitet man Ammoniakgas in eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Aethers bei 0°, so scheidet sich ebenfalls Tri-Azoacetamid als hellgelbes Pulver ab, während sich die überstehende Flüssigkeit tief roth färbt.

Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Wir haben kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem man Tri-Azoacetamid umkrystallisiren könnte.

b. Darstellung aus Diazoessigäther.

Alkoholisches Ammoniak wirkt merkwürdigerweise auf Diazoessigäther selbst im zugeschmolzenen Rohr bei 100° nur äusserst langsam ein.[1])

Erhitzt man dagegen Diazoessigäther mit zwei Volumen concentrirtem wässrigem Ammoniak so lange auf dem Wasserbade, bis das Oel vollkommen gelöst ist, so scheidet sich nach dem Erkalten Tri-Azoacetamid in schönen, blättrigen Krystallen aus. Die Ausbeute ist gering und lässt sich durch fortgesetztes Erhitzen nur wenig steigern, da die Tri-Azoessigsäure schliesslich durch Ammoniak unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus Diazoessigäther Tri-Azoacetamid in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man eine Lösung von Diazoessigäther in concentrirtem wässrigem Ammoniak längere Zeit stehen lässt. Die Hauptmenge des Diazoessigäthers geht dabei in gewöhnliches Diazoacetamid[2]) über, welches gelöst bleibt und durch Verdunsten der Flüssigkeit gewonnen wird.

Tri-Azoacetamid $C_3H_3N_6(CONH_2)_3$, polymer mit Diazoacetamid, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 410.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 411.

Es krystallisirt in goldglänzenden, anisotropen Blättchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Beim Erwärmen mit Alkalien entwickelt es Ammoniak und geht in das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure über, aus welchem die Säure isolirt und mit der auf anderem Wege gewonnenen Säure identificirt wurde. Der Körper giebt mit Salpetersäure die für alle Tri-Azoderivate charakteristische Carminfärbung.

0,0599 Grm. gaben, mit CuO verbrannt und lange im Sauerstoffstrom geglüht, 0,0620 Grm. CO_2 u. 0,019 Grm. H_2O; entspr. 0,0169 Grm. C u. 0,002111 Grm. H.

0,0480 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,9 Ccm N bei 15,5° u. 745 Mm.; entspr. 0,002393 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_9(CONH_2)_3$:			Gefunden:	
C_6 = 48	28,32 %	C	28,23 %	C
H_9 = 5	3,53 „	H	3,52 „	H
N_9 = 96	49,40 „	N	49,86 „	N
O_3 = 137	18,84 „	O	18,39 „	O
M = 287	100,00 %		100,00 %	

Tri-Azimidoacetamid (Pseudodiazoacetamid)

$$C_3HN_4(NH)_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2.\\CONH_2\end{cases}$$

Dieser Körper ist von dem einen von uns früher unter dem Namen Pseudodiazoacetamid beschrieben worden.[1]) Tri-Azimidoacetamid, polymer mit Diazoacetamid, isomer mit Tri-Azoacetamid, bildet sich nur bei strenger Winterkälte durch Einwirkung von ganz concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Diazoessigäther.

Die Substanz verhält sich im Gegensatz zu Tri-Azoacetamid wie eine starke Säure, indem zwei Wasserstoffatome durch alle Metalle vertreten werden können. Da dieser Körper seiner Zusammensetzung nach kein freies Carboxyl enthalten kann, sind es höchst wahrscheinlich die Wasserstoffatome zweier Imidogruppen, welche dieser Substitution fähig sind; derselbe soll daher als Tri-Azimidoacetamid bezeichnet werden. Tri-Azimidoacetamid ist von Tri-Azo-

[1]) Curtius: Ber. 18, 1282; ferner „Diazoverbindungen der Fettreihe", S. 102 ff.

acetamid in physicalischer Beziehung total verschieden. Durch Kochen mit Säuren liefert es unter Gasentwicklung ebenfalls Hydrazin, eine Eigenschaft, welche von dem einen von uns anfangs nicht erkannt wurde. In Folge dessen ist einiges von dem früher Mitgetheilten zu berichtigen. Neue umfassendere Studien haben über diesen Körper, von welchem seiner Zeit dem einen von uns nur etwa 5 Grm. zur Untersuchung zu Gebote standen, noch nicht wieder angestellt werden können, da derselbe, wie es scheint, nur bei lange andauernder, gleichmässiger Winterkälte in grösseren Mengen gewonnen werden kann. Die constitutionellen Beziehungen zwischen Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid werden in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Tri-Azimidoacetamid $C_3HN_4(NH)_2(CONH_2)_3$ wird aus einer abgekühlten concentrirten wässrigen Lösung seines Ammonsalzes durch Essigsäure als hochgelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver ausgefällt. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure auf einer porösen Platte in Vacuum getrocknet.

2. 0,1696 Grm. gaben, mit CuO verbrannt[1]), 0,1791 Grm. CO_2; entspr. 0,04884 Grm. C.

1. 0,1734 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1835 Grm. CO_2 u. 0,0579 Grm. H_2O; entspr. 0,05004 Grm. C u. 0,006433 Grm. H.

1. 0,0860 Grm. gaben bei 7° u. 712 Mm. 37,4 Ccm. N; entspr. 0,042476 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

	Berechnet auf $(C_2H_3N_3O)x$:		Gefunden: 1.	2.
C_2 = 24	28,23 % C		28,87 % C	28,79 % C
H_3 = 3	3,53 „ H		3,71 „ H	—
N_3 = 42	49,41 „ N		49,39 „ N	—
O = 16	18,83 „ O		18,03 „ O	—
M = (85)x	100,00 %		100,00 %	—

[1]) Die Kohlenstoffbestimmungen des Tri-Azimidoacetamids und seiner Salze, welche nach dem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in einem Platinschiffchen im Luftstrom bewerkstelligt wurden, fielen stets zu hoch aus, weil der bei der Zersetzung auftretende Stickstoff in aussergewöhnlicher Menge Verbindungen mit Sauerstoff eingeht. Die entstehenden Gase wurden trotz der grossen Oberfläche des vorgelegten Kupfers nicht vollständig reducirt. Bei den Verbrennungen von nicht polymeren fetten Diazoverbindungen wurde das Auftreten von salpetriger Säure nicht beobachtet.

Tri-Azimidoacetamid bildet ein äusserst feines, krystallinisches Pulver von einer prachtvoll feurigen, rein gelben Farbe, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus sehr kleinen mehr oder weniger regelmässig begrenzten, quadratischen Blättchen besteht. Dieselben lassen das Licht mit lebhaft gelber Farbe durchfallen und sind anisotrop. In kaltem Wasser, verdünnter Säure und in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet erst nach längerer Zeit durch Berührung mit diesen Körpern eine Zersetzung, welche sich durch Bildung von Gasbläschen an den Wandungen der Gefässe bemerkbar macht. In Alkohol, in Aether, Benzol u. s. w. ist es so gut wie unlöslich.

Tri-Azimidoacetamid röthet deutlich blaues Lackmuspapier und zwar verhält es sich wie eine zweibasische Säure, indem zwei Atome Wassertoff durch Schwermetalle oder durch Ammonium, Kalium und Natrium vertreten werden können. Diese Salze sind zum Theil schwer löslich. — Mit verdünnter Natronlauge übergossen, entwickelt das Amid schon in der Kälte lebhaft Ammoniak. Ein gelb gefärbtes Natronsalz bleibt zurück. Kocht man Tri-Azimidoacetamid mit Barytwasser, so scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein schwer lösliches Barytsalz aus. Von Jod wird es nur schwierig angegriffen und geht damit nicht in Dijodacetamid über. Kocht man Tri-Azimidoacetamid mit verdünnten Mineralsäuren, so entfärbt sich die Lösung unter Gasentwicklung. Die letztere besteht aus Kohlensäure. Ob nebenbei auch Stickstoff entbunden wird, ist noch nicht nachgewiesen. In der Lösung befindet sich das betreffende Salz des Hydrazins neben Ammonsalzen.

Tri-Azimidoacetamid verpufft nach längerem Trocknen im Vacuum, wenn man es im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 132° bis 133°. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, flammt es wie Schiesspulver auf. Erhitzt man den Körper stark im Reagensrohr, so wird unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes viel Blausäure entwickelt; gleichzeitig entsteht ein weisses Sublimat. Neutralisirt man die Lösung von Tri-Azimidoacetamid in Wasser mit Ammoniak, so schlägt die hochgelbe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb um. Das in

derselben nun enthaltene Ammonsalz ist beträchtlich heller gelb gefärbt, als die ursprüngliche Säure. Auf Zusatz von Essigsäure wird die frühere Färbung wieder hergestellt: Tri-Azimidoazoacetamid färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte lebhaft grün (Diazoacetamid blutroth). Beim Kochen damit entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Silber und Queksilber werden erst durch Kochen mit Tri-Azimidoacetamid aus den Lösungen ihrer Salze reducirt.

Salze des Tri-Azimidoacetamids.

Tri-Azimidoacetamid-Ammonium,

$$C_3HN_4(N.NH_4)_2(CONH_2)_3,$$

scheidet sich bei der oben angegebenen Behandlung von Diazoessigäther mit Ammoniak in citronengelben, nadelförmigen Krystallen aus.

7 Grm. Diazoessigsäuremethyläther mit 60 Ccm. 25procent. Ammoniak im Rohr eingeschlossen, gaben nach 12 Tagen bei strenger Winterkälte 0,8 Grm. Tri-Azimidoacetamidammonium. Die Bildung des Körpers schreitet nur ausserordentlich langsam vorwärts.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als durchsichtige, wohl ausgebildete, rechtwinklig begrenzte Tafeln von rein gelber Farbe. Sie sind lebhaft anisotrop, löschen parallel ihren Kanten aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Trägt man den Körper in verdünnte kalte Natronlauge ein, so wird sofort Ammoniak abgespalten. Die trockne Substanz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Ammoniak. Essigsäure fällt, wie schon erwähnt, aus der wässrigen Lösung die freie Säure. Tri-Azimidoacetamidammonium schmilzt gegen 155° unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es sehr lebhaft.

1. 0,28905 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2807 Grm. CO_2 u. 0,12815 Grm. H_2O; entspr. 0,07656 Grm. C u. 0,01423 Grm. H.

2. 0,2143 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2081 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O; entspr. 0,05675 Grm C u. 0,01050 Grm. H.

1. 0,0885 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 9° u. 711 Mm. 41,7 Ccm. N; entspr. 0,04687 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,0777 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° u. 723 Mm. 36,2 Ccm. N; entspr. 0,04081 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Berechnet auf $C_3HN_4(N.NH_4)_2(CONH_2)_3$ [1])		Gefunden: 1.		2.	
C_6 = 72	25,00 % C	26,49 %	C	26,48 %	C
H_{15} = 15	5,19 „ H	4,92 „	H	4,90 „	H
N_{11} = 154	53,28 „ N	52,97 „	N	52,81 „	N
O_3 = 48	16,53 „ O	15,62 „	O	15,81 „	O
M = 289	100,00 %	100,00 %		100,00 %	

Aus diesem Ammoniumsalz lassen sich mit Leichtigkeit die übrigen Salze des Tri-Azimidoacetamids darstellen.

Baryumacetat und Natriumnitrat geben zu der mässig concentrirten Lösung des Salzes gefügt keine Niederschläge. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht:

Tri-Azimidoacetamidsilber.

$$C_3HN_4(NAg)_2(CONH_2)_3 + 1^1/_2\,H_2O,$$

als voluminöser, eigelber Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist und beim Erwärmen damit sofort Silber reducirt. Dieser überaus lichtempfindliche Körper bildet mikroskopische, gelb durchscheinende, schwach anisotrope Kryställchen, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen.

Der Gehalt an Silber und Stickstoff entspricht genau dem Verhältniss von 2:9. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure scheint der Körper noch $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche noch nicht direct bestimmt werden konnten.

0,05245 Grm. hinterliessen durch Glühen 0,02285 Grm. Ag.

2. 0,06915 Grm. hinterliessen durch Glühen 0,0303 Grm. Ag.

[1]) In Bezug auf diese Analysen gilt ganz besonders die bei dem Tri-Azimidoacetamid selbst gemachte Anmerkung. Obgleich die Gesammtanalyse der Formel $(C_2H_3N_2O)_2 . NH_3$ besser Rechnung trägt,

Berechnet:		Gefunden:	
C_4	25,7 % C	26,5 %	C
H_9	4,8 „ H	4,9 „	H
N_5	52,4 „ N	52,9 „	N

spricht das gefundene Verhältniss von Silber zu Stickstoff wie 2:9 des aus diesem Ammoniumsalze dargestellten Silbersalzes nachdrücklich zu Gunsten der Formel $(C_2H_3N_3O)_3 . 2NH_3$.

0,1472 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 0° und 715 Mm. 33,3 Ccm. N; entspr. 0,03765 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_3HN_4(NAg)_2(CONH_2)_3 + 1^1/_2H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
$N_9 = 126$	25,40 % N	25,58 % N	—
$Ag_2 = 216$	43,54 „ Ag	43,57 „ Ag	43,81 % Ag

Tri-Azimidoacetamid-Quecksilber, durch Fällen einer wässrigen Lösung von Tri-Azimidoacetamid mit Mercuronitrat dargestellt, bildet ein sehr beständiges, grünlichgelbes Pulver, welches das Licht mit gelber Farbe durchfallen lässt und zwischen gekreuzten Nicols stark anisotrop erscheint. Es verpufft beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; die Lösung giebt beim Kochen metallisches Quecksilber.

Das Kupfersalz, durch Kupferacetat gefällt, bildet einen rothbraunen, schwer löslichen Niederschlag, welcher das Licht in dünnen Schichten gelb durchscheinen lässt.

Das Bleisalz, welches auf Zusatz von Bleinitrat ausgeschieden wird, ist hellgelb und in viel kaltem Wasser löslich.

Verhalten der Tri-Azoessigsäure beim Erhitzen.

Erhitzt man Tri-Azoessigsäure im Schmelzröhrchen, so ergiebt sich, gleichgültig ob schneller oder langsamer erwärmt wird, stets dieselbe Schmelztemperatur. Als die Säure, welche mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt, mehrere Tage im Acetonbad einer Temperatur von 60° ausgesetzt wurde, zeigte sich, dass die Substanz sehr bald mehr an Gewicht verlor, als dem Verlust von 2 Mol. Wasser entsprechen konnte; es konnte leicht nachgewiesen werden, dass Kohlensäure fortging.

Versuch. 0,5678 Grm. Tri-Azoessigsäure von der Zusammensetzung $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ wurden sechzig Stunden im Acetonbad erhitzt, wobei in je 10 Stunden das Gewicht der Säure um $2^1/_2$—3 Mgrm. abnahm. Die Substanz blieb pulverförmig und trocken, die goldgelbe Farbe ging aber sehr bald in eine gelblichweisse über. Als der Körper hierauf bei 100° weiter erhitzt wurde, erlitt er noch

während weiterer 60 Stunden starke Abnahme; die Substanz schmolz schliesslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten jedesmal zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Nach dem Eintritt des Schmelzens wurde das Gewicht sehr bald constant. Der Verlust betrug 0,3185 Grm. = 56,1 %. — Berechnet man, dass die Säure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2\,H_2O$ ausser den 2 Mol. Krystallwasser noch 3 Mol. Kohlensäure verlieren kann, so entspricht dies einem Verlust von 57,15 %. Der zurückbleibenden Substanz musste also die Zusammensetzung von Tri-Azoessigsäure minus $(2\,H_2O + 3\,CO_2)$ zukommen.

Der zurückbleibende Körper besitzt in der That diese Zusammensetzung, er ist vollkommen einheitlicher Natur. Der krystallinische Rückstand, wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, worauf sich die Substanz in farblosen, zolllangen Prismen ausschied.

1. 0,1296 Grm. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,1858 Grm. CO_2 u. 0,0610 Grm. H_2O; entspr. 0,0369 Grm. C u. 0,00677 Grm. H.

0,1163 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 68,4 Ccm. N bei 16° u. 740 Mm.; entspr. 0,07761 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1711 Grm., ebenso behandelt, gaben 101,6 Ccm. N bei 15° u. 732 Mm.; entspr. 0,1145 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,087 Grm. (von einer anderen Darstellung) gaben, mit CuO verbrannt, 514 Ccm. N bei 17° u. 731 Mm.; entspr. 0,05781 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Berechnet für $C_3N_6H_6$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$C_3 = 36$	28,57 % C	28,47 % C	—	—
$H_6 = 6$	4,76 „ H	5,23 „ H	—	—
$N_6 = 84$	66,67 „ N	66,73 „ N	66,91 %	65,88 %
$M = 126$	100,00 %	100,43 %		

Bestimmung des Molekulargewichts durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wässrigen Lösung.

E = Erstarrungspunkt des Wassers.

E = Erstarrungspunkt einer Auflösung von 0,325 Grm. in 15,0 Grm. dieses Wassers.

C = E − E' = beobachtete Depression.

A = für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Wasser berechnete Depression.

T = „molekulare Depression" des Wassers = 19.
M = T/A = gesuchte Molekulargrösse.

	Gefunden:					Ber. auf $C_3H_6N_6$:
	E	E'	C	A	M	M
Vers. 1.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126
„ 2.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126
„ 3.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126

Diese Substanz $C_3N_6H_6$ ist polymer mit Cyanamid und von diesem Körper gänzlich verschieden. Sie schmilzt bei 78° und kann bis auf 180° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Sie ist überaus hygroskopisch, leicht löslich in warmem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Aus Aether-Alkohol krystallisirt der Körper in rhombischen, farblosen Tafeln. Er reagirt auf blaues Lackmuspapier schwach sauer, färbt Fehling's Lösung grün, eine Färbung, die durch Kochen nicht verändert wird, und giebt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge kein ammoniakalisches Gas aus. Durch concentrirte Alkalien und Mineralsäuren wird die Substanz unter Bildung von Blausäure und Ammoniak angegriffen.

Salze des Körpers $C_3H_6N_6$. (Trimethintriazimid.)[1])

Der Körper $C_3H_6N_6$, welcher den umgelagerten Kern der Tri-Azoessigsäure repräsentirt:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 - 3\,CO_2 = C_3H_6N_6$$

besitzt schwach sauren Charakter. Er vereinigt sich mit 2 oder 3 Mol. Metallsalz, wie Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, zu gut charakterisirten Additionsprodukten. —

Die Verbindung $C_3N_6H_6 + 2\,NO_3Ag$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung des Körpers als weisser Niederschlag aus.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer, sehr leicht in Salpetersäure löslich. Es ist selbst beim Kochen mit Wasser beständig, und unempfindlich gegen das Licht. Im feuchten Zustande im Reagensrohr erhitzt, verpufft es mit glänzender,

[1]) Vergleiche die später folgende Abhandlung über die Constitution der Tri-Azoessigsäure.

rosagefärbter Flamme, getrocknet dagegen verzischt es heftig ohne Feuererscheinung. Hierbei wird sehr viel nach Blausäure riechendes Gas entwickelt.

0,2123 Grm. hinterliessen beim starken Glühen 0,0975 Grm. Silber.

0,1420 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,0401 Grm. CO_2 u. 0,0215 Grm. H_2O; entspr. 0,010935 Grm. C u. 0,002388 Grm. H.

0,0969 Grm. mit CuO verbrannt, lieferten 21,3 Ccm. N bei 18° u. 736 Mm.; entspr. 0,02381 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. für $C_3H_6N_6 + 2NO_3Ag$:			Gefunden:
Ag_2 = 216	46,35 %	Ag	45,92 % Ag
C_3 = 36	7,72 „	C	7,70 „ C
H_6 = 6	1,28 „	H	1,58 „ H
N_8 = 112	24,04 „	N	24,57 „ N
O_6 = 96	20,61 „	O	20,23 „ O
M = 466	100,00 %		100,00 %

$C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$ fällt als weisser, schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man eine wässrige Lösung des Körpers $C_3H_6N_6$ mit Sublimat versetzt. Das Salz krystallisirt in rechtwinklig begrenzten, anisotropen Tafeln und ist an der Luft sehr beständig.

0,274 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, bei 22,5° u. 743 Mm. 26 Ccm. N; entspr. 0,002882 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,1555 Grm. gaben 0,1420 Grm. AgCl; entspr. 0,03514 Grm. Cl.

Ber. auf $C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$:			Gefunden:
N_6 = 84	8,95 %	N	10,52 % N
Cl_6 = 213	22,69 „	Cl	22,59 „ Cl

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, dass Tri-Azoessigsäure durch anhaltendes Erhitzen auf 100° glatt nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = 3CO_2 + C_3H_6N_6$$

in Kohlensäure und den Körper $C_3H_6N_6$ zerfällt.

Einwirkung von Alkalien und von Ammoniak auf Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure erleidet durch Alkalien eine ganz ähnliche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich. Es werden die Carboxylgruppen der Säure nach und nach als Kohlen-

säure abgespalten, und ein Körper entsteht, dessen einfachste Zusammensetzung ebenfalls der Formel CN_2H_2 entspricht, welcher aber weder mit dem vorhin beschriebenen Körper $C_3N_6H_6$ noch mit Cyanamid identisch ist.

Erhitzt man das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure bei der Darstellung aus Diazoessigäther noch längere Zeit nach dem Eintragen des Aethers in der überschüssigen, sehr concentrirten Lauge, so wird die hochgelbe Masse allmählich entfärbt und beim Ansäuren des in Wasser gelösten Produktes fällt weder Tri-Azoessigsäure, noch überhaupt eine schwerlösliche Verbindung mehr aus. Die Tri-Azoessigsäure wird bei dieser Operation schliesslich vollständig in Kohlensäure und die Verbindung $(CN_2H_2)x$ gespalten.

In einem Falle gelang es, diese Zersetzung so zu leiten, dass nur eine der drei Carboxylgruppen der Tri-Azoessigsäure verloren ging, also eine Dicarbonsäure des Kernes $C_3N_6H_6$ erhalten blieb.

30 Grm. rohes tri-azoessigsaures Kali wurden mit 130 Grm. wässriger Kalilauge (1 : 1) gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Alkohol wurde jetzt ein öliges, kaum noch gelbgefärbtes Kalisalz ausgefällt. Dasselbe wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Ströme von Kohlensäure gingen fort, und reichliche Mengen einer weissen Substanz wurden ausgefällt, welche noch durch Kaliumsulfat verunreinigt war. Diese neue Substanz löst sich leicht in verdünnten Säuren, wie in verdünnten Alkalien auf. Sie kann durch vorsichtigen abwechselnden Zusatz von Base und Säure gelöst und wieder ausgefällt werden. Die Analyse ergab annähernd die Formel $C_5H_6N_6O_4$, eine Formel, welche der Zusammensetzung der Tri-Azoessigsäure minus 1 Kohlensäure entspricht:

$$C_3H_4N_6\begin{cases}COOH\\COOH.\end{cases}$$

0,1849 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1826 Grm. CO_2 und 0,0654 Grm. H_2O; entspr. 0,04979 Grm. C u. 0,007266 Grm. H.

0,1892 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 70,0 Ccm. N bei 24° u. 743 Mm.; entspr. 0,0767 Grm. bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_5H_6N_6O_4$:		Gefunden:
$C_5 = 60$	28,03 %	28,74 % C
$H_6 = 6$	2,80 „	3,96 „ H
$N_6 = 84$	39,25 „	40,58 „ N
$O_4 = 64$	29,92 „	28,77 „ O
$M = 214$	100,00 %	100,00 %

Diese Dicarbonsäure ist farblos und schwer löslich in heissem Wasser. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser geht der grösste Theil unter Kohlensäureentwicklung in eine Verbindung über, die beim Erkalten nicht mehr ausfällt. Der unzersetzt ausfallende Theil, welcher zur Analyse benutzt wurde, bildet ein lockeres Pulver, welches aus winzigen, lebhaft polarisirenden, an beiden Enden zugespitzten Täfelchen besteht. Die Krystalle schmolzen bei 170° unter Kohlensäureentwicklung und reagirten sauer. Kocht man diese Dicarbonsäure mit Fehling's Lösung, so wird die letztere nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkalilauge wird kein Ammoniak entwickelt. Beim Erhitzen für sich verhält sie sich gerade wie Tri-Azoessigsäure. Sie verlor bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt ihre beiden Carboxyle in Form von CO_2, und der geschmolzene Rückstand erstarrte wieder krystallinisch zu einem in Wasser leicht löslichen Körper, welcher aber nicht bei 78°, sondern bei 145° schmolz. Er krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, anisotropen Rosetten. Im Uebrigen ist diese Substanz der aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen erhaltenen in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich. Sie ergiebt bei der Analyse die Zusammensetzung $(CN_2H_2)x$.

0,2512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2645 Grm. CO_2 und 0,1226 Grm. H_2O; entspr. 0,07213 Grm. C u. 0,01362 Grm. H.

Ber. auf $C_2H_2N_2$:		Gefunden:
$C_2 = 36$	28,56 % C	28,72 % C
$H_2 = 6$	4,76 „ H	5,42 „ H

Das Silbernitratdoppelsalz, welches auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der wässrigen Lösung als weisser, unlöslicher Niederschlag ausfällt, hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_3N_6H_6 + 2NO_3Ag$. Aus letzterer geht hervor, dass diesem aus der Dicarbonsäure $H_4N_6(COOH)_2$ durch

Erhitzen erhaltenen Körper $(CN_2H_2)_x$ ebenfalls sehr wahrscheinlich die Formel $C_3N_6H_6$ zukommt.

0,1785 Grm. Silberdoppelsalz hinterliessen nach starkem Glühen 0,0823 Grm. Ag.

Ber. auf $C_3N_6H_6+2NO_3Ag$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	46,35 % Ag	46,11 % Ag

Der Körper $C_3N_6H_6$, aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen erhalten, ist aber als isomer mit der aus der Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$ durch Erhitzen gewonnenen Substanz $C_3H_6N_6$ zu betrachten, da die Schmelzpunkte beider Produkte um 67° differiren.

Ganz verdünnte Alkalien wirken ebenfalls auf Tri-Azoessigsäure, und zwar beim Stehen in wässriger Lösung schon in der Kälte unter Abspaltung sämmtlicher Carboxylgruppen ein. Löst man das Natronsalz in Wasser und setzt verdünnte Lauge zu, so fällt beim Ansäuren nach kurzer Zeit keine Tri-Azoessigsäure mehr aus. Es entweicht Kohlensäure und, wenn man durch die deutlich saure Lösung einen Dampfstrom leitet, geht ein stark alkalisch reagirender Körper über, welcher in seinem Geruch an ein Gemisch von Blausäure und Cyangas erinnert. Dampft man das wässrige Destillat dieser Base mit Salzsäure ein, so hinterbleibt nur Chlorammonium, während Cyan und wahrscheinlich auch Blausäure entweicht. Versetzt man dagegen das Destillat mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid, so fallen schwerlösliche Verbindungen der Base nieder, welche in ihrer Zusammensetzung von den vorhin beschriebenen völlig verschieden sind. Die Silberverbindung ist ein normales Salz, dessen einfachste Zusammensetzung der Formel CN_2Ag_2 entspricht, das Quecksilbersalz hat die Zusammensetzung $C_3N_6H_6+HgCl_2$.

Die Silberverbindung ist mit Cyanamidsilber nicht identisch, da sie farblos ist. Die freie Base selbst zu isoliren ist noch nicht gelungen. Aus der Quecksilberchloridverbindung scheint hervorzugehen, dass auch dieser Base die Molekulargrösse $C_3H_6N_6$ zukommt.

Das Silbersalz $(CN_2Ag_2)x$ bildet kleine, anisotrope Kryställchen.

0,3539 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,0595 Grm. CO_2 u. 0,0062 Grm. H_2O; entspr. 0,01623 Grm. C u. 0,0007 Grm. H.

0,2646 Grm. gaben nach Carius 0,2954 Grm. AgCl; entspr. 0,2223 Grm. Ag.

Ber. auf $(CN_2Ag_2)x$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	84,38 % Ag	84,06 % Ag
$C = 12$	4,68 „ C	4,59 „ C

Die Silberverbindung enthält also keinen Wasserstoff mehr.

Das Quecksilbersalz $C_3N_6H_6 + HgCl_2$ fällt amorph aus.

0,1082 Grm. gaben 0,0766 Grm. AgCl; entspr. 0,0189 Grm. Cl.

0,1883 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,4 Cm. N bei 24° u. 744 Mm.; entspr. 0,040297 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. für $C_3N_6H_6+HgCl_2$:		Gefunden:
$N_6 = 84$	21,21 % N	21,40 % N
$Cl_2 = 71$	17,67 „ Cl	17,52 „ Cl

In demselben Sinne, wie Alkalien auf Tri-Azoessigsäure einwirken, wirkt auch concentrirtes wässriges Ammoniak auf das aus gewöhnlichem Diazoessigäther entstehende Tri-Azoacetamid unter Kohlensäureabspaltung zersetzend ein. Erhitzt man Triazoessigäther längere Zeit (16 Stunden) mit 2 Volumen concentrirtem wässrigen Ammoniak, so erstarrt der dunkelgefärbte Inhalt des Rohres neben wenig ausgeschiedenem Tri-Azoacetamid zu einer gallertartigen Masse, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und durch Alkohol als farbloses Pulver ausgefällt werden kann. Diese Substanz geht mit Wasserdämpfen unter Verbreitung des vorhin beschriebenen Geruches nach Cyangas und Blausäure als stark alkalisch reagirende Base über. Dieselbe ist offenbar mit der zuletzt beschriebenen identisch, denn das Destillat gab ebenfalls das weisse, schwerlösliche Silbersalz von der Zusammensetzung $(CN_2Ag_2)x$.

0,2205 Grm. gaben, nach Carius, 0,2465 Grm. AgCl; entspr. 0,18544 Grm. Ag.

Ber. für $(CN_2Ag_2)x$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	84,38 %	84,10 %

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen und durch Einwirkung von

Alkalien unter Abspaltung von Kohlensäure drei isomere Körper von der einfachsten Zusammensetzung CN_2H_2 erhalten werden.

Die Molekulargrösse einer dieser Verbindungen ist mit Sicherheit als $C_3H_6N_6$ erkannt worden. Aus den Doppelsalzen geht aber für alle diese Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sie dieselbe Molekulargrösse besitzen. Mit Cyanamid ist jedenfalls keine dieser Substanzen identisch.

Art der Darstellung	Schmelzpunkt	Reaction d. Subst.	Fällung mit $AgNO_3$	Fällung mit $HgCl_2$
1. $C_3H_6N_6$ Durch Erhitzen von Tri-Azoessigs. auf 100° erhalten	78°	schwach sauer	$C_3H_6N_6+2AgNO_3$	$C_3H_6N_6+3HgCl_2$
2. $C_3H_6N_6$ Durch Erhitzen der Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$ auf 170° erhalten	145°	neutral (?)	$C_3H_6N_6+2AgNO_3$	(?)
3. $C_3H_6N_6$ Durch Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Tri-Azoessigsäure, resp. direct auf Diazoessigäther erhalten	reine Base noch nicht isolirt	stark alkalisch	$C_3Ag_6N_6$	$C_3H_6N_6+HgCl_2$

Tri-Azoessigsäure und salpetrige Säure.

Die Verbindungen der Tri-Azoessigsäure färbten sich oft schon beim Stehen an der Luft in wässriger Lösung sehr schön rosa. Alle Derivate dieser Säure, wie auch das Tri-Azimidoacetamid und seine Verbindungen werden prachtvoll carminroth gefärbt, wenn man einen Tropfen rauchender Salpetersäure in die Lösungen bringt, oder die Dämpfe derselben auf die festen Körper einwirken lässt. Leitet man die Dämpfe, welche sich durch Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure entwickeln, über trockne Tri-Azo-

essigsäure, so verwandelt sich dieselbe sehr schnell in eine prachtvoll carminroth gefärbte Säure. Leitet man die Gase in die mit Eis gekühlte Lösung von tri-azoessigsaurem Natron, so fällt dieselbe Säure in glänzenden, carminrothen, anisotropen Blättern aus. Dieselben verändern sich nicht beim Liegen an der Luft, lösen sich mit orangegelber Farbe in Alkalien und fallen auf sofortigen Zusatz von Säuren aus dieser Lösung wieder carminroth aus. Lässt man die alkalische Lösung aber nur kurze Zeit stehen, so wird durch Säuren keine rothe Substanz mehr ausgeschieden. Diese Säure verpufft im Schmelzrohr gegen 140°. Im Reagensrohr erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung eines carminrothen Dampfes, welcher sich an den Wänden in rothen Krystallfäden niederschlägt.

Dieser herrlich gefärbte Körper geht, wie die Analyse lehrte, aus der Tri-Azoessigsäure dadurch hervor, dass 3 Sauerstoffatome aufgenommen werden. Vielleicht ist derselbe daher als Tri-Azoxyessigsäure aufzufassen. Diese Säure, welche noch nicht weiter untersucht worden ist, unterschied sich in der Analyse von der Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ nur durch ihren bedeutend geringeren Wasserstoffgehalt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_3H_3N_6O_3(COOH)_3$.

Erlangen, chemisches Laboratorium der Universität, im August 1888.

Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen;

von

C. Rammelsberg.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche betreffen die aus Quecksilberoxyd und Ammoniak entstehende Verbindung und die Salze, welche dieselbe bildet, insbesondere den sogenannten weissen Präcipitat. Sie schliessen sich an die

früheren Arbeiten von Millon, Heyl und Anderen an, und dürften einige neue Gesichtspunkte darbieten.

I. Quecksilberoxyd und Ammoniak.

Das zu den Versuchen benutzte gelbe amorphe Quecksilberoxyd fand ich, entsprechend den älteren Angaben, aber im Widerspruch mit einer Behauptung Carnelley's, wasserfrei.

A. Verhalten gegen Ammoniakgas. — Das blassgelbe Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, erwies sich sowohl durch die Gewichtszunahme des Oxyds als auch bei der Analyse als $2HgO + NH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	89,08	88,43	88,59 %
O	7,13	—	—
NH_3	3,79	3,74	4,03 „
	100,00		

Dasselbe Resultat hatte Weyl erhalten, allein seine Angaben, der Körper verliere an der Luft Ammoniak, und dasselbe sei bei Behandlung mit Wasser der Fall, fand ich nicht bestätigt.

Weder an der Luft noch in Wasser verliert die Verbindung Ammoniak; auch durch Kochen mit Wasser ändert sie sich nicht. Ja, selbst durch starke Basen wird sie kaum angegriffen, und bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge wurden nur 0,23 % Ammoniak frei.

Ebenso wenig kann ich die Behauptung Weyl's, dass beim Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure Ammoniak fortgehe, als richtig bezeichnen.

Die von mir angewandten Trocknungsmittel: gebrannter Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, hatten ganz gleiche Wirkung. Der Gewichtsverlust wird nach einiger Zeit constant, und die Substanz besitzt dann eine hellbräunliche Farbe.

Der Gewichtsverlust betrug in allen Fällen 3,93 % bis 4,28 %, im Mittel 4,1 %. Hieraus, sowie aus der Analyse der getrockneten Substanz folgt, dass die Verbindung $2HgO + NH_3$ beim Trocknen die Hälfte des Sauerstoffs

und zwei Drittel des Wasserstoffs als Wasser verliert, und sich in Hg_2ONH verwandelt. Sie muss dann enthalten:

Hg	92,81	
N	3,25 = NH_3	3,74.

In der That ergab ihre Analyse: Hg 91,38 und NH_3 3,82, zum Beweise, dass in ihr noch immer N : 2Hg ist.

Wird aber die Substanz erwärmt, so entweicht Ammoniak; man bemerkt dies schon bei 100°, und eine bis 120° erhitzte Probe ergab nur noch 0,8 At. N gegen 2Hg. Es war mithin $^1/_5$ des Ammoniaks fortgegangen.

Die aus HgO und NH_3 entstandene Verbindung muss die Bestandtheile des letzteren, N : 3H, enthalten. Eine Bildung von NH_2 würde ein Freiwerden von Wasser zur Folge haben, was nicht der Fall ist. Andererseits kann sie nicht Ammoniak enthalten, weil starke Basen ohne Einwirkung sind.

Man darf daher wohl annehmen, dass dieser Körper das Hydrat eines Mercurammonhydroxyds sei,

$$NHg_2.OH + H_2O,$$

welches beim Trocknen das Hydratwasser verliert.

Seine basischen Eigenschaften ergeben sich aus seinem Verhalten gegen Säuren, wie wir weiterhin sehen werden.

B. Verhalten gegen wässriges Ammoniak. — Der blassgelbe Körper, in welchen Quecksilberoxyd sich umwandelt, wenn es kalt oder heiss mit Ammoniakflüssigkeit behandelt wird, wurde von Kane zwar untersucht; jedoch erst Millon wies nach, dass auch in diesem Produkt auf 1 Mol. Ammoniak 1 Mol. Quecksilberoxyd enthalten sind. Man bezeichnet es gewöhnlich als Millon's Basis.

Nach Millon ist es:

$$2HgO + NH_3 + H_2O.$$

Eine spätere Arbeit von Gerresheim[1]) theilt der Substanz nur halb soviel Wasser zu,

$$2(2HgO + NH_3) + H_2O.$$

Bei meinen Versuchen, zu welchen das Material so lange

[1]) Ann. Chem. **195**, 373 (1879).

zwischen Papier gepresst war, bis dieses nicht mehr feucht wurde, ergab sich für Proben verschiedener Darstellungen ein ziemlich gleichbleibender Gehalt an Quecksilber und Ammoniak, insofern gefunden wurde:

	Quecksilber	Ammoniak
1.	86,66	3,66
2.	86,73	—
3.	87,06	3,78
4.	86,20	3,77
5.	86,92	3,42
6.	86,96	—
Mittel	86,75	3,66

Hiernach liegt der Wassergehalt in der Mitte zwischen den beiden oben angeführten, und die Formel:

$$3(2HgO + NH_3) + 2H_2O$$

erfordert:

Hg	86,77
O	6,94
NH_3	3,69
H_2O	2,60
	100,00

In der That verliert die Substanz beim Stehen über Trockenmitteln nur 2,5 %.

Während also die auf trocknem Wege dargestellte Verbindung 4,1 % Wasser abgiebt, verliert Millon's Basis nur 2,5 %. Erst beim Trocknen unter Anwendung von Wärme, d. h. bei 75°—80° wird der Gewichtsverlust auch bei ihr = 4 % oder etwas grösser, weil gleichzeitig schon etwas Ammoniak entweicht.

Mithin ist Millon's Basis nach dem Trocknen von gleicher Zusammensetzung wie die auf trocknem Wege entstandene Verbindung. Aber während diese beim Trocknen H_2O verliert, bleibt jene bei gewöhnlicher Temperatur unverändert.

Sind nun beide nur durch die Menge des Hydratwassers verschieden bei sonst gleicher Constitution, d. h. ist Millons Basis:

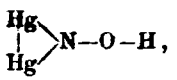
$$3(NHg_2 . OH) + 5H_2O$$

und verliert beim Trocknen nur $^2/_5$ des Wassers, den Rest aber erst beim Erwärmen, während die auf trocknem Wege

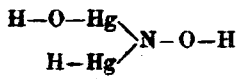
entstehende Verbindung ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur abgiebt? Ist das Wasser in jener fester gebunden, oder ist ihr Constitution eine andere? Jedenfalls liefern beide Körper mit Säuren dieselben Salze.

Was im übrigen das Verhalten von Millon's Basis gegen Wasser und Alkalien betrifft, so ist sie auch in dieser Hinsicht der auf trocknem Wege entstehenden Verbindung ganz gleich, denn bei anhaltendem Sieden mit Wasser gab sie nur 0,05 %, und mit Natronlauge nur 0,17 % Ammoniak, was den Angaben Millon's widerspricht.

Allerdings kann man die Constitution beider Körper verschieden auffassen, wenn man sich die auf trocknem Wege entstehende Verbindung als



Millon's Basis als



denkt.

II. Mercurammonchlorid.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verwandelt die beiden besprochenen Körper in ein unlösliches, blassgelben Chlorid.

Es wird aber auch durch Erhitzen des sogenannten weissen Präcipitats mit Wasser, besser mit Kali- oder Natronlauge erhalten, und wurde früher wohl als basischer Präcipitat bezeichnet.

1. Aus der auf trocknem Wege dargestellten Basis.
2. Aus Millon's Basis.
3. Aus weissem Präcipitat.

	1.	2.	3.
Quecksilber . .	87,26	86,10	86,83
Chlor	7,56	7,40	7,40
Ammmoniak . .	3,92	3,67	3,36
Wasser	—	—	3,44.

Die schon von Kane gegebene Formel:

$$Hg_2OClNH_2$$

erfordert:

2Hg	400	85,56	
Cl	35,5	7,59	
O	16	8,42	
N	14	3,00	= NH_3 3,64
2H	2	0,43	= H_2O 3,85
	467,5	100,00	

Das Wasser entweicht erst bei 200° vollständig, wobei das Chlorid mit hellgelber Farbe zurückbleibt.

Die Verbindung ist Mercurammonchloridhydrat,

$$NHg_2 . Cl + H_2O.$$

Doppelsalze von Mercurammonchlorid und Ammonchlorid. (Weisser Präcipitat.)

Mercurammonchlorid verbindet sich mit Chlorammonium in zwei Verhältnissen. Beide Verbindungen heissen weisser Präcipitat. Durch Wasser werden sie, besonders in der Wärme, leicht in beide Chloride zersetzt, so dass Chlorammonium sich löst, und Mercurammonchlorid zurückbleibt.

Schon im Jahre 1856 bewies Kane, dass der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in überschüssigem Ammoniak bildet, keinen Sauerstoff enthält, und Ullgren bestätigte die von Jenem gefundene Zusammensetzung $HgClNH_2$. Die Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht, und erhielt den Namen „unschmelzbarer Präcipitat", seit Wöhler einen schmelzbaren Präcipitat als officinelles Präparat vorgefunden hatte.

Sonderbarer Weise ist eigentlich dieses letztere, wenn auch nicht rein, das ursprüngliche Präparat der Pharmakopöen, meist durch Fällung einer Lösung von Ammon-Quecksilberchlorid durch kohlensaure Alkalien dargestellt.

In einer ausführlichen Arbeit hat Krug nämlich nachgewiesen, dass auf diesem Wege stets Gemenge beider Präcipitate erhalten werden, die im Gehalt an Quecksilber von 67 %—81,5 % variiren.

Während über den unschmelzbaren Präcipitat nichts wesentlich Neues zu sagen ist, will ich hier die Bildungsweise des schmelzbaren anführen, bei welcher die Gegenwart von Chlorammonium im Ueberschuss Hauptbedingung ist.

1. Unschmelzbarer Präcipitat verwandelt sich durch Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren. (Analyse 1.)

2. Ammoniak scheidet aus dem Filtrat noch eine gewisse Menge ab. (Analyse 2.)

3. Amorphes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren Präcipitat. (Analyse 3.)

4. In einer grösseren Menge Salmiaklösung löst es sich schliesslich vollständig auf. Ammoniak fällt die Lösung. (Analyse 4.)

5. Millon's Basis verhält sich wie Quecksilberoxyd. Ammoniak schlägt denselben Körper nieder. (Analyse 5.)

	1.	2.	3.	4.	5.
Quecksilber . . .	67,70	67,44	66,23	66,24	66,90
Chlor	22,53	21,83	22,74	21,51	23,92
Ammoniak	10,78	10,16	10,81	10,80	9,87

Der schmelzbare Präcipitat ist also, wie schon Kane behauptet hat, $HgCl_2N_2H_6$, und muss enthalten:

Hg	200	65,57	
2 Cl	71	23,28	
2 N	28	9,18	NH_3 11,15
6 H	6	1,97	
	305	100,00	

Wohl hat man für beide Präcipitate Formeln vorgeschlagen, z. B. für den

unschmelzbaren	schmelzbaren
$Hg\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases}$	$Hg\begin{cases}NH_3 . Cl\\NH_3 . Cl\end{cases}$

Allein diese Formeln geben keine Rechenschaft von dem Verhalten beider Körper gegen starke Basen.

Schon Kane wies nach, dass der unschmelzbare Präcipitat beim Erhitzen mit Kalilauge die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak verliert.

Das Verhalten des schmelzbaren in gleichem Falle scheint nicht untersucht zu sein. Meine Versuche beweisen, dass hierbei Dreiviertel des Stickstoffs als Ammoniak frei werden. Ich erhielt durch Kochen mit Kalilauge 8,55 % Ammoniak, während $^3/_4$ von 11,15 = 8.36 sind.

Hieraus und überhaupt aus dem Verhalten beider Präcipitate zu Wasser darf man wohl den Schluss ziehen, dass sie aus Mercurammonchlorid in Verbindung mit Ammonchlorid bestehen:

Unschmelzbarer Präcipitat $NHg_2.Cl + NH_4.Cl$.
Schmelzbarer Präcipitat $NHg_2.Cl + 3NH_4.Cl$.

Diese Ansicht würde mit ihrer Bildung und Zersetzung im Einklang stehen. Was erstere betrifft, so möchte ich noch bemerken, dass das oben erwähnte Hydrat von Mercurammonchlorid sich gleichfalls in Salmiaklösung beim Erhitzen löst, und dass Ammoniak schmelzbaren Präcipitat fällt.

Bei dieser Gelegenheit darf wohl daran erinnert werden, dass das Mercurammonjodid von mir schon vor 50 Jahren beschrieben wurde.[1]) Es ist jener braune Körper, welcher durch längeres Erhitzen von Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit entsteht, von starken Basen nicht zersetzt wird, und der Formel $NHg_2.J + H_2O$ entspricht. Ich zeigte zugleich, dass er sich auch aus Mercurammonchlorid und Jodkalium erhalten lässt.

Verbindungen mit Jodammonium, dem Präcipitat entsprechend, sind nicht bekannt.

III. Mercurammonsulfat.

Millon's Basis verwandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches, schwach gelbes Sulfat, welches am Licht grau wird. Ebenso verhält sich die auf trocknem Wege erhaltene Basis (Analyse 1.)

	1.	2.	3.
Quecksilber . . .	83,71	83,70	84,01
Schwefelsäure[2]) .	8,55	7,83	—
Ammoniak . . .	3,83	3,78	3,78.

Die Proben waren im Wasserbade getrocknet.

Das Sulfat

$$(NHg_2)_2.SO_4 + 2H_2O$$

verlangt:

[1]) Pogg. Ann. 48 (1838).
[2]) SO_3.

4 Hg	800		83,35
S	32	SO_3	8,32
2 N	28	NH_3	3,55
4 H	4	H_2O	3,75
6 O	96		—
	960		

Die Darstellung dieses und der folgenden Salze direct mittelst der Basis ist, wie mir scheint, bisher nicht versucht worden; man hat sie entweder aus der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilbersalze oder von Ammonsalzen auf Quecksilberoxyd erhalten.

So hat Millon aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Ammoniak eine ganze Reihe von Salzen dargestellt, bei denen er jedoch die Bedingungen ihrer Bildung nicht anzugeben vermochte, und die wohl nicht immer selbständige Körper sein dürften. Es befindet sich darunter ein in Krystallkrusten abgeschiedenes Salz, dessen Analyse (gefunden: Hg 83,4; SO_3 8,5—8,7; NH_3 3,9) auf seine Identität mit dem von mir beschriebenen hindeutet.

IV. Mercurammonnitrat.

Erhitzt man die Basis mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich in gelbes, unlösliches, normales Nitrat.

$$NHg_2 . NO_3.$$

	Berechnet:			Gefunden:
2 Hg	400		84,04	83,04
N	14	NH_3	3,58	3,50
N	14	N_2O_5	11,35	11,58
3 O	48		—	—
	476			

Identisch mit ihm scheint der Körper zu sein, welcher durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon entsteht. (Gefunden: Hg 82,4; NH_3 3,68.)

Beide entwickeln beim Erhitzen mit Kalilauge kein Ammoniak.

V. Mercurammoncarbonat.

Kocht man die Basis mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so wird sie in weisses, nach dem Trocknen schwach gelbliches normales Carbonat:

$$(NHg_2)_2CO_3 + 2H_2O$$

verwandelt.

Die Analyse bezieht sich auf das im Wasserbade getrocknete Salz.

	Berechnet:			Gefunden:
4 Hg	800		86,58	85,18
2 N	28	NH_3	3,68	3,62
C	12	CO_2	4,76	4,92
3 O	48		—	—
$2H_2O$	36		3,90	—
	924			

Es ist schon früher von Hirzel aus Quecksilberoxyd und kohlensaurem Ammon erhalten worden.

Bei der Darstellung aus der Basis durch ein Alkalicarbonat ist ätzendes Alkali in der Flüssigkeit enthalten.

Gerresheim hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die Basis mit Chloriden, Sulfaten, Carbonaten, Nitraten etc. die Basen dieser Salze frei macht, so dass man, wenn sie im Ueberschuss genommen wird, in der Flüssigkeit nichts mehr von der Säure findet. Der Grund liegt wohl in der Unlöslichkeit der Mercurammonsalze.

VI. Mercurammonphosphat.

Durch Kochen der Basis mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure verwandelt sie sich in ein gelbliches, am Licht grau werdendes Phosphat, welches, im Wasserbade getrocknet,

$$\left\{\begin{matrix}(NHg_2)_2PO_4 \\ 2NHg_2 . OH\end{matrix}\right\} + 10H_2O,$$

also ein basisches Salz ist.

	Berechnet:			Gefunden:
10 Hg	2000		84,07	84,42
5 N	70	NH_3	3,51	3,44
P	31	P_2O_5	2,99	2,93
2 H	2		—	—
6 O	96		—	—
$10H_2O$	180		—	—
	2379			

VII. Mercurammonbromat.

Ich habe dieses Salz, welches durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des normalen bromsauren Quecksilberoxyds als gelblicher Niederschlag sich ausscheidet, schon vor langer Zeit beschrieben.[1]) Es ist:

$$2(NHg_2 . BrO_3) + 3 \text{ aq.}$$

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starker Detonation. Mit Kalilauge entwickelt es nur Spuren von Ammoniak.

VIII. Mercurammonjodat.

Amorphes Quecksilberoxyd, mit wässriger Jodsäure digerirt, verwandelt sich, besonders auf Zusatz von etwas Salpetersäure, schnell in weisses normales Jodat, HgJ_2O_6. Erhitzt man dieses mit Ammoniakflüssigkeit, so wird es gelblich.

Die Analyse dieses Körpers bietet grosse Schwierigkeiten dar, und es gelingt nicht, durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron das Jod zu bestimmen, oder durch Natriumamalgam den Körper zu Metall zu reduciren. Die erhaltenen Zahlen deuten auf ein Doppelsalz,

$$\left\{ \begin{matrix} NHg_2 . JO_3 \\ 2(NH_4 . JO_3) \end{matrix} \right\}.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	41,02	39,74
J	39,08	40,15
NH_3	5,23	4,19.

Mit Kalilauge entwickelt der Körper Ammoniak. In Salpetersäure ist er unlöslich.

IX. Mercurammonperjodat.

Nach meinen früheren Erfahrungen[2]) verwandelt sich Quecksilberoxyd in überschüssiger Ueberjodsäure in rothes Fünftelperjodat $Hg_5J_2O_{12}$.

[1]) Pogg. Ann. 55 (1842).
[2]) Das. 134 (1868).

Mit Ammoniak digerirt, liefert dasselbe ein hellgelbes Produkt, dessen Analyse nicht minder schwierig ist, wie die des vorhergehenden. Die gefundenen Mengen: Quecksilber 69,7 %, und Ammoniak 3,8 %, könnten zu der Annahme führen, die Substanz sei:

$$\left.\begin{matrix} 2(NHg_2 . JO_4) \\ NHg_2 . OH \\ NH_4 . OH \end{matrix}\right\} + 3H_2O$$

Dann müsste sie 69,37 Hg, 14,68 J und 3,93 NH_3 enthalten.

Berlin, November 1888.

Ueber die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies;

von

R. Schneider.

In der ersten der Abhandlungen über neue Schwefelsalze[1]), die der Verfasser in den Jahren 1869—74 veröffentlicht hat, ist unter der Bezeichnung *Schwefelkalium-Schwefeleisen* — wofür auch (nach Otto's Vorschlag) ganz passend der Ausdruck *Kalium-Eisensulfid* gebraucht werden kann — ein Schwefelsalz beschrieben worden, dem die einfache empirische Formel $KFeS_2$ zukommt, dessen rationelle Zusammensetzung aber nachweislich durch die Zeichen K_2S, Fe_2S_3 ausgedrückt ist.

Es gründet sich diese Formel theils auf das Verhalten dieses Schwefelsalzes gegen verdünnte Salzsäure, theils auf das gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur. Die Verbindung wird nämlich selbst von stark verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und *unter Ausscheidung von nahezu $^1/_4$ des Schwefels* leicht und vollständig

[1]) Pogg. Ann. **136**, 460.

zersetzt, wobei neben Chlorkalium der ganze Eisengehalt als Eisenchlorür in Lösung übergeht. Die Zersetzung vollzieht sich also nach der Gleichung

$$K_2S, Fe_2S_3 + 6\,HCl = 2\,KCl + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2S + S.$$

Beim Erhitzen im Strome von trocknem Wasserstoffgas verliert die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff $^1/_4$ ihres Schwefelgehaltes, einen grünschwarzen, bronceartig glänzenden Rückstand hinterlassend, der sich, da er beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter heftiger Schwefelwasserstoff-Entwicklung und *ohne alle Ausscheidung von Schwefel* eine Lösung von Chlorkalium und Eisenchlorür liefert, als eine lose Verbindung oder als ein inniges Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefeleisen erweist. Die Einwirkung des Wasserstoffs ist also ausgedrückt durch die Zeichen:

$$K_2S, Fe_2S_3 + H_2 = K_2S + Fe_2S_2 + H_2S.$$

Es ist hiernach völlig klar, dass von den in der Verbindung enthaltenen vier Schwefelatomen das eine nur lose und loser als die anderen gebunden ist; dieses Schwefelatom kann aber nur dem Eisen angehören und daher dürfte die Annahme, dass in der Verbindung neben Schwefelkalium Eisensesquisulfuret enthalten sei, hinlänglich gerechtfertigt erscheinen.

Wie in der zweiten der oben citirten Abhandlungen[1]) ausführlich dargelegt worden ist, gestattet die Verbindung K_2S, Fe_2S_3 mit überraschender Leichtigkeit und ohne alle Aenderung ihrer Krystallform den Austausch des Kaliums gegen eine äquivalente Silbermenge nach der einfachen Gleichung

$$K_2S, Fe_2S_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2S, Fe_2S_3.$$

Darüber, dass das bei dieser Umsetzung entstehende *Schwefelsilber-Sehwefeleisen* oder *Silber-Eisensulfid* eine der ursprünglichen Kalium-Verbindung analoge Constitution besitzen müsse, kann kaum ein Zweifel bestehen. Danach aber erscheint dies Schwefelsalz — worauf schon a. a. O. S. 302

[1]) Pogg. Ann. **138**, 299.

ausdrücklich hingewiesen wurde — als die dem Kupferkies (Cu_2S,Fe_2S_3) analoge Silber-Verbindung, d. h. sie kann als Kupferkies aufgefasst werden, worin die zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch Ag_2 vertreten ist.

Anknüpfend an diese aus seinen früheren Mittheilungen bekannten Thatsachen, ist Verf. wiederholt auf die experimentelle Untersuchung der naheliegenden Frage eingegangen, ob in der Verbindung K_2S, Fe_2S_3 das Kalium auch durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 direct ersetzt werden und ob für das dabei etwa entstehende Substitutionsprodukt auf Identität mit dem natürlichen Kupferkies erkannt werden könne. Nach Ueberwindung mancher unerwarteter Schwierigkeiten hat diese Untersuchung schliesslich zu Ergebnissen geführt, welche die obige Frage mit einiger Sicherheit im bejahenden Sinne zu beantworten gestatten. Diese Ergebnisse finden sich im Folgenden kurz zusammengestellt.

Es konnte von vornherein nicht zweifelhaft sein, dass behufs Ersetzung des Kaliums im Kalium-Eisensulfid durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 das Kupfer als Oxydul oder in einer dem entsprechenden Form in die Action eingeführt werden müsse. Auch erschien es, da das Kalium-Eisensulfid schon durch sehr stark verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt wird, geboten, das Kupferoxydul in völlig neutraler oder in alkalischer Lösung darauf einwirken zu lassen. Da sich indess die Darstellung einer für den vorliegenden Zweck geeigneten, völlig neutralen Kupferoxydullösung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden zeigte, so wurde nach mehrfachen Vorversuchen endlich einer schwach ammoniakalischen Auflösung von Kupferchlorür der Vorzug gegeben. Diese wurde folgendermaassen bereitet.

Die erforderliche Menge Kupferoxydul (aus Fehling'scher Lösung durch Traubenzucker gefällt und bei 100° getr.) wurde in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche, deren Capacität auf je 1 Grm. Kupferoxydul 40—50 Ccm. betrug und aus der zuvor die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt war, in einem mässigen Ueberschuss

von concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung, soweit dies ohne Abscheidung von Kupferchlorür geschehen konnte, mit luftfreiem Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde unter stetem, schwachem Bewegen des Gefässes vermittelst eines bis auf den Boden desselben reichenden, engen Trichterrohrs mässig verdünntes Ammoniak langsam eingetragen, bis die Flüssigkeit eben eine schwache alkalische Reaction zeigte, was am bleibenden Auftreten einer licht azurblauen Färbung[1]) deutlich erkennbar war.

Darauf wurde das Gefäss schnell mit luftfreiem Wasser ganz gefüllt, was ohne Trübung der Flüssigkeit geschehen konnte, und dicht verschlossen bis zur völligen Erkaltung des Inhalts bei Seite gestellt.

Die so bereitete Kupferchlorürlösung wurde nun dem in einer zweiten, dicht verschliessbaren Flasche enthaltenen, mit etwa der 25—30fachen Menge luftfreien Wassers übergossenen Kalium-Eisensulfid möglichst schnell hinzugefügt, das Gefäss (50—60 Ccm. auf 1 Grm. K_2S, Fe_2S_3 fassend) mit luftfreiem Wasser ganz gefüllt, dicht verschlossen und durch anhaltendes Schütteln das Schwefelsalz in der Flüssigkeit suspendirt erhalten.

Auf je 1 Grm. Kalium-Eisensulfid wurden gewöhnlich 0,455 Grm. Kupferoxydul angewandt, — also ein geringer Ueberschuss, da die Theorie für gleiche Moleküle beider Verbindungen nur 0,450 Grm. Kupferoxydul auf 1 Grm. des Schwefelsalzes erfordert.

Die Einwirkung der Kupferlösung macht sich sehr bald äusserlich an den Farbenveränderungen bemerkbar, die an

[1]) Es erklärt sich diese Färbung aus der Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd, denn es lässt sich kaum vermeiden, dass die alkalische Kupferoxydullösung während der Bereitung trotz aller dabei beobachteten Vorsicht ein wenig atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt, wozu sie bekanntlich in eminentem Grade geneigt ist. Jedenfalls ist die Menge des so entstehenden Kupferoxyds, wenn sonst vorsichtig verfahren wird, nur eine geringe und daher auch die Störung, die dasselbe bei der späteren Einwirkung der Kupferlösung auf das Kalium-Eisensulfid im normalen Verlaufe der Reaction verursacht, nicht belangreich genug, um das Endergebniss des Processes besonders nachtheilig beeinflussen zu können. (Siehe darüber weiter unten.)

dem Schwefelsalze eintreten: die rothbraunen Krystalle desselben färben sich zunächst gelblichbraun, um ganz allmählich einen anfangs dunkleren, später helleren broncefarbenen Ton anzunehmen. Wie diese Farbenübergänge zeigen, schreitet die Reaction in der ersten Periode der Behandlung ziemlich schnell vorwärts, doch verlangsamt sich dieselbe allmählich und sie nimmt schliesslich einen sehr trägen Verlauf, da sich der letzte Austausch des Kaliums gegen Kupfer im Kern der Krystalle um so langsamer vollzieht, je kupferärmer die Lösung wird.

Die Behandlung muss daher solange fortgesetzt werden, bis die hellblaue Farbe der Lösung im Verschwinden ist[1]) und bis in einer kleinen, dem Gefässe entnommenen Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nur noch eine ganz schwache Trübung hervorgebracht wird.

Bei den verschiedenen Darstellungen traten diese das Ende der Reaction andeutenden Erscheinungen gewöhnlich erst nach 24—30 Stunden ein. Und selbst dann fanden sich im Rückstande fast regelmässig noch kleine Mengen von unzersetztem Kalium-Eisensulfid, — eine Erscheinung, die hauptsächlich wohl auf Rechnung des geringen Kupferoxydgehaltes der angewandten Lösung zu setzen ist.[2])

---

[1]) Da die Zersetzung des in der Lösung enthaltenen Kupferoxyds mit der des Kupferoxyduls gleichen Schritt hält, so lässt sich, sobald die Flüssigkeit entfärbt erscheint, mit Sicherheit annehmen, dass nicht nur das Kupferoxyd, sondern auch die ganze Menge des Kupferoxyduls aus der Lösung verschwunden und zur Wirkung gelangt ist.

[2]) Besondere Versuche, auf die der Verf. bei anderer Gelegenheit ausführlich zurückkommen wird, haben gezeigt, dass, wenn man 1 Mol. Kupferchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd in schwach ammoniakalischer und verdünnter Lösung auf 1 Mol. Kalium-Eisensulfid einwirken lässt, zwar der grössere Theil des Kaliums gegen zweiwerthiges Kupfer (unter Bildung von CuS, Fe_2S_3) ausgetauscht wird, dass aber gleichzeitig eine nicht unerhebliche Menge des gelösten Kupferoxyds sich mit einem Theil des Schwefeleisens umsetzt unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer und Eisenoxyd (oder vielleicht von Eisenoxysulfuret), die beide im unlöslichen Rückstande bleiben. Daher kommt es, dass in dem Zeitpunkte, wo die Entfärbung der Lösung eintritt, noch eine erhebliche Menge unzersetztes Kalium-Eisensulfid im Rückstande enthalten ist.

Die von den Krystallen abfiltrirte, farblose Lauge hinterliess nach dem Abdampfen einen Rückstand, der, durch stärkeres Erhitzen vom Salmiak befreit, aus fast reinem Chlorkalium bestand. Daneben fanden sich gewöhnlich Spuren von schwefelsaurem Kali.

Die durch vorläufiges Auswaschen von der Lauge befreiten Krystalle wurden zunächst, um ihnen den kleinen Rest von unzersetztem Kalium-Eisensulfid zu entziehen, den sie zurückzuhalten pflegen, kurze Zeit mit dünnem salzsauren Wasser behandelt, wobei sich ein ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Darauf wurden sie zuerst mit luftfreiem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und nach starkem Abpressen zwischen Fliesspapier im Vacuum oder bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet. Versucht man sie im Wasser- oder Luftbade zu trocknen, so zeigen sie eine bemerkenswerthe Neigung, unter schwacher oberflächlicher Oxydation in lichtbräunlichen, stellenweise purpurrothen Farbentönen anzulaufen, doch lassen sie sich von der schwachen Anlaufschicht dadurch befreien, dass man sie im Wasserstoffstrome soweit (bis gegen 300°) erhitzt, wie sie es, ohne eine Zersetzung zu erfahren, vertragen. Bei diesem Erhitzen im Wasserstoff wird stets eine geringe Wasserbildung beobachtet.

Noch leichter gelingt die Entfernung der Anlaufschicht durch eine nochmalige, ganz kurze Behandlung der Krystalle mit dünnem salzsauren Wasser; sie müssen dann aber nochmals gründlich ausgewaschen und unter Ausschluss der Luft getrocknet werden.

In diesem Sinne scheinen nun auch bei dem obigen Process die kleinen in Lösung befindlichen Kupferoxydmengen zu wirken, und daraus erklärt es sich einfach, dass in dem Reactionsrückstande noch kleine Reste von unzersetztem Kalium-Eisensulfid angetroffen werden. Dieselben bedingen indes keinen besonderen Nachtheil, da sie, wie oben gezeigt werden wird, unschwer entfernt werden können; dagegen lassen sich die geringen Mengen von CuS, Fe_2S_3 und CuS, die unter der Einwirkung des Kupferoxyds auch hier entstehen dürften, dem Rückstande nicht entziehen, doch vermögen sie — weil jedenfalls nur sehr unbedeutend — auf die Zusammensetzung desselben einen bemerkbaren störenden Einfluss nicht wohl zu äussern.

Die gehörig gereinigten Krystalle zeigen lebhaften Metallglanz und eine schön gold- bis messinggelbe, schwach ins Grünliche getönte Farbe.

Die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. 1. 0,320 Grm., bei 100° getrocknet, durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,138 Grm. Eisenoxyd und 0,139 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,211 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel zersetzt, gaben 0,524 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1. 0,304 Grm. gaben 0,132 Grm. Eisenoxyd und 0,130 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,204 Grm. gaben 0,506 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 1. Aus 0,305 Grm. wurden erhalten 0,131 Grm. Eisenoxyd und 0,132 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,157 Grm. gaben 0,3935 Grm. schwefels. Baryt.

IV. 1. 0,319 Grm. lieferten 0,139 Grm. Eisenoxyd und 0,137 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,2055 Grm. gaben 0,515 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen auf das atomistische Verhältniss:

Cu Fe S
1 : 1 : 2

wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt:

	Gefunden:			
Berechnet:	I.	II.	III.	IV.
Cu = 34,57 %	34,75	34,21	34,62	34,36
Fe = 30,54 „	30,20	30,39	30,06	30,50
S_2 = 34,89 „	34,22	34,07	34,40	34,42
100,00 %	99,17	98,67	99,08	99,28

Der Verlust, von dem diese Analysen getroffen sind, dürfte sich theils daraus erklären, dass das Präparat ziemlich geneigt ist, während der Aufbewahrung an der Luft kleine Mengen von Sauerstoff aufzunehmen, theils daraus, dass im innersten Kern der Krystalle selbst nach der Behandlung derselben mit salzsaurem Wasser Spuren von unzersetztem Kalium-Eisensulfid hartnäckig zurückgehalten werden. Bei alledem sind die obigen Versuchszahlen den der empirischen Formel $CuFeS_2$ entsprechenden Werthen soweit angenähert, dass gegen die Richtigkeit dieser Formel gegründete Bedenken nicht wohl erhoben werden können

Hiernach darf es wohl als erwiesen betrachtet werden, dass bei der Einwirkung der Kupferchlorürlösung auf das Kalium-Eisensulfid im Wesentlichen nur eine Ersetzung von K_2 durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 stattfindet. Da aber das Kalium-Eisensulfid unbestritten nach der Formel

$$K_2S, Fe_2S_3$$

zusammengesetzt ist, so wird consequenterweise für die durch einfache Substitution daraus entstandene Kupferverbindung auf eine analoge Constitution geschlossen und daher der Verlauf der Reaction ausgedrückt werden dürfen durch die Zeichen:

$$K_2S, Fe_2S_3 + Cu_2Cl_2 = 2\,KCl + Cu_2S\ Fe_2S_3.$$

Dem entspricht denn auch — wenigstens annähernd — die beobachtete Ausbeute; dieselbe schwankte bei den verschiedenen Darstellungen für je 1 Grm. K_2S, Fe_2S_3 zwischen 1,150 Grm. und 1,160 Grm., während sie nach der Theorie 1,152 Grm. betragen soll.

Auch die Menge des bei der Zersetzung gebildeten Chlorkaliums befindet sich mit der obigen Gleichung in genügender Uebereinstimmung.

0,968 Grm. K_2S, Fe_2S_3 gaben nach der Umwandlung in Cu_2S, Fe_2S_3 ein Filtrat, das nach dem Abdampfen und nach der Verflüchtigung des Salmiaks 0,445 Grm. Chlorkalium hinterliess.

K_2S, Fe_2S_3 enthält K:	Aus dem gef. KCl berechn. K:
24,59 %	24,17 %.

Kommt demnach der neuen Kupferverbindung die rationelle Formel $Cu_2S.Fe_2S_3$ zu, so wird sie als *Kupfersulfuret-Eisensesquisulfuret* oder kürzer und vielleicht noch passender als *Cupro-Eisensulfid* zu bezeichnen sein.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten derselben sei Folgendes angeführt.

Gold- bis messinggelbe, metallglänzende Pseudomorphosen nach Kalium-Eisensulfid, die beim Liegen an der Luft zum Buntanlaufen in bräunlichen und purpurrothen Farbentönen ziemlich geneigt sind und die daher in dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen. Das Pulver ist schwarz, doch mit einem deutlichen Stich ins Bräunlichgrüne.

Das spec. Gew. der Verbindung wurde (bei 15°) zu 3,6 bestimmt.

Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr färbt sich dieselbe zunächst dunkler, sintert dann bei weiter gesteigerter Hitze zusammen und schmilzt endlich zu einer schwarzen, spröden Kugel, die vom Magneten angezogen wird. Beim Rösten lässt sie Anfangs etwas Schwefel, dann schweflige Säure entweichen unter Hinterlassung eines rothbraunen Pulvers, das wesentlich aus einem Gemenge von Kupfer- und Eisenoxyd zu nahe gleichen Theilen besteht.

Im einseitig zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, giebt die Verbindung ein zwar nicht sehr erhebliches, aber doch deutliches Sublimat von Schwefel. Der Rückstand besitzt noch die Form und den Glanz der ursprünglichen Krystalle, zeigt aber einen etwas dunkleren Farbenton als diese.

Aehnliche Erscheinungen, nur noch deutlicher, zeigen sich beim Erhitzen der Krystalle im Strome reiner, völlig trockner Kohlensäure. Der Verlust an Schwefel, den sie unter diesen Umständen bei dunkler Rothgluth erfahren, beträgt gegen $^1/_8$ vom Gesammtgehalte, nämlich etwa 4 % mit geringen Schwankungen nach unten und oben, was durch die unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur bedingt sein mag.

0,776 Grm. des oben unter IV aufgeführten Präparates verloren bei anhaltendem Glühen unter Kohlensäure 0,032 Grm. Schwefel.

$^1/_8$ des Schwefelgeh. vom Präp. IV:	Beobacht. Verlust:
4,30 %	4,12 %.

Bei dunkler Rothgluth der Wirkung eines trocknen Wasserstoffstromes ausgesetzt, giebt die Verbindung anfangs einen unbedeutenden Beschlag von Schwefel, bei weiterem Erhitzen aber tritt eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Wird das Glühen solange unterhalten, bis das austretende Gas in ammoniakalischer Kupferlösung keine Trübung mehr bewirkt, so beträgt der Verlust nahezu $^1/_4$ von der in der Verbindung enthaltenen Schwefelmenge.

0,575 Grm. des Präparates III verloren, im Wasserstoffstrom geglüht, 0,050 Grm. Schwefel.

$^1/_4$ des Schwefelgeh. vom Präp. III:	Beobacht. Verlust:
8,60 %	8,69 %.

Der nach der Reduction bleibende Rückstand ist ein dunkel schwarzbraunes, völlig glanzloses Pulver, an dem noch undeutlich die krystallinische Struktur der ursprünglichen Verbindung zu erkennen ist. Derselbe verhält sich wie ein Gemenge von Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen. Die Einwirkung des Wasserstoffs ist also ausgedrückt durch die Zeichen

$$Cu_2S, Fe_2S_3 + H_2 = H_2S + Cu_2S + 2\,FeS.$$

Von kaltem wie von heissem Wasser, ebenso von Ammoniakflüssigkeit und verdünnter Kalilösung wird das Cupro-Eisensulfid nicht angegriffen. Auch stark verdünnte Salzsäure wirkt nicht zersetzend ein. Von concentrirter Salzsäure dagegen wird die Verbindung besonders beim Erwärmen ziemlich kräftig angegriffen: unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung löst sich eine erhebliche Eisenmenge als Oxydul, indem die Flüssigkeit zugleich durch ausgeschiedenen Schwefel eine Trübung erfährt; doch gelingt es selbst bei wiederholter Behandlung mit heisser Salzsäure nicht, dem schwarzgrauen, noch deutlich krystallinischen Rückstande alles Eisen zu entziehen.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 greift bei gewöhnlicher Temperatur das Cupro-Eisensulfid nicht an, wirkt aber beim Erhitzen kräftig zersetzend darauf ein und zwar ist die Zersetzung bei längerer Einwirkung der Säure eine fast vollständige, da der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint und sich von metallischen Beimengen fast frei erweist.

Noch leichter als heisse Salpetersäure bewirkt Königswasser eine vollständige Zersetzung.

Vergleicht man mit diesen am Cupro-Eisensulfid gemachten Beobachtungen das Verhalten und die Eigenschaften des Kupferkieses, die hier als bekannt vorausgesetzt werden, so zeigen sich neben viel Aehnlichem und Uebereinstimmendem zwar einzelne Abweichungen, doch nur solche, die sich einfach und ungezwungen daraus erklären, dass der natürliche Kupferkies im Vergleich zu der künstlichen Verbindung eine erheblich grössere Dichtigkeit (im Verhältniss von

4,1—4, 3 : 3,6) und dem entsprechend eine grössere chemische Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agentien besitzt.

In diesem Sinne erklärt sich namentlich das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen gegen Salz- und Salpetersäure. Während das Cupro-Eisensulfid durch kochende concentrirte Salzsäure eine ziemlich tief greifende Zersetzung erfährt (s. oben), wird der dichtere Kupferkies nur schwach und träge davon angegriffen und während die künstliche Verbindung durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zwar nicht in der Kälte, aber doch bei längerem Kochen vollständig zersetzt wird, erfährt der Kupferkies durch Salpetersäure derselben Stärke auch beim Erhitzen nur einen unvollständigen, langsam fortschreitenden Angriff, zu seiner völligen Zersetzung rothe rauchende Salpetersäure oder Königswasser erfordernd.

Abgesehen von diesen nicht eben erheblichen Unterschieden aber weist der Vergleich der künstlichen mit der natürlichen Verbindung so viel Aehnliches, ja zum Theil so viel Uebereinstimmendes auf, dass es schwer ist, den Gedanken an die Identität beider von der Hand zu weisen.

Nicht nur, dass sie sich in Bezug auf Farbe und Glanz mindestens sehr nahe stehen, theilen sie auch miteinander die Neigung, sich an der Luft unter schwacher oberflächlicher Oxydation mit Anlauffarben zu bekleiden, — eine Veränderung, die sich freilich am Cupro-Eisensulfid weit schneller als an dem dichteren Kupferkiese vollzieht.

Ferner ist bezüglich ihres Verhaltens beim Rösten und beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr kaum ein bemerkenswerther Unterschied zu verzeichnen.

Auch beim Erhitzen unter Luftabschluss (im Strom trockner Kohlensäure) verhält sich der Kupferkies fast genau ebenso wie das Cupro-Eisensulfid, d. h. er verliert bei dunkler Rothgluth etwa $^1/_8$ seines Schwefelgehaltes, einen Rückstand hinterlassend, der sich nur durch eine etwas dunklere (bräunlichgrüne) Farbe und durch etwas matteren Glanz vom Kupferkies unterscheidet.

1. 0,680 Grm. eines krystall. Kupferkieses von Goslar, der sich bei der Analyse normal zusammengesetzt zeigte und zwar aus

34,55 %	Kupfer
30,45 „	Eisen
34,91 „	Schwefel
99,91 %	

verloren bei dunkler Rothgluth im Kohlensäurestrom 0,028 Grm. Schwefel.

2. 0,711 Grm. eines derben Kupferkieses von der Grube Ernst-August zu Wildemann bei Clausthal, den der Verf. der Güte des Herrn Bergrath Dörell zu Grund verdankt und der bei der Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte:

34,65 %	Kupfer
30,55 „	Eisen
34,31 „	Schwefel
99,51 %	

verloren bei gleicher Behandlung 0,030 Grm. Schwefel.

1/8 vom Schwefelgeh. des Kupferkieses:	Beobacht. Verlust: 1.	2.
4,36 %	4,12 %	4,22 %.

Es ist nicht leicht, in den Verlauf dieser Zersetzung, die der Kupferkies beim Glühen unter Luftabschluss erleidet, klare Einsicht zu gewinnen. Allem Anschein nach spaltet sich zunächst ein grösserer Theil des Eisensesquisulfurets vom Schwefelkupfer ab, um — ganz entsprechend dem Verhalten, welches dies Sulfuret des Eisens beim Erhitzen für sich zeigt — bei weiter gesteigerter Hitze in freien Schwefel und ein Schwefeleisen von der Zusammensetzung des Magnetkieses zu zerfallen.

Wie dem aber auch sei: dass der Kupferkies beim Glühen unter Luftabschluss einen nicht geringfügigen Bruchtheil (etwa 1/8) seines Schwefelgehaltes abgiebt, steht ausser Zweifel und daher dürfte die mehrfach gemachte Angabe, dass derselbe beim Erhitzen nur eine Spur von Schwefel abgebe, auf nicht ganz genaue Beobachtungen zurückzuführen sein.

Was endlich das Verhalten des Kupferkieses gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur betrifft, so zeigt dasselbe mit dem am Cupro-Eisensulfid beobachteten (s. oben) volle Uebereinstimmung. Ebenso wie dieses, verliert auch der Kupferkies, worauf schon Rammelsberg[1]) aufmerksam

[1]) Mineralchemie, II. Aufl., Spec. Theil S. 69.

gemacht hat, bei dunkler Rothgluth im Wasserstoffstrome $^1/_4$ seines Schwefelgehaltes, ein dunkelschwarzbraunes, völlig glanzloses Pulver hinterlassend, welches sich wie ein Gemenge von Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen verhält.

0,643 Grm. des oben unter 1 erwähnten Kupferkieses von Goslar verloren bei anhaltendem Glühen im Wasserstoffstrom: 0,055 Grm. Schwefel; auch bei dieser Reduction sublimirte eine geringe Menge Schwefel als solcher vor dem Auftreten des Schwefelwasserstoffs.

$^1/_4$ vom Schwefelgeh. des Kupferkieses:	Beobacht. Verlust:
8,72 %	8,55 %.

Bei dieser unverkennbaren, vielfach an volle Uebereinstimmung grenzenden Aehnlichkeit, die das Cupro-Eisensulfid und der Kupferkies in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften zeigen, wird der Schluss, dass beiden die gleiche Constitution zukomme, nicht unberechtigt erscheinen.

Da aber die erstere Verbindung, die unbedenklich auch als *künstlicher Kupferkies* bezeichnet werden kann, ohne Zweifel nach der Formel Cu_2S, Fe_2S_3 zusammengesetzt ist, so wird man nicht umhin können, auch für die Constitution des natürlichen Kupferkieses denselben formularischen Ausdruck gelten zu lassen.

Fast könnte es überflüssig erscheinen, zu den bereits vorliegenden noch neue Argumente beizubringen für eine Formel, die seit lange bei der grossen Mehrzahl der Chemiker als der wahrscheinlichste Ausdruck für die Zusammensetzung des Kupferkieses gegolten hat, — eine Formel, für die schon H. Rose und Plattner ihrer Zeit mit Entschiedenheit eingetreten sind und der auch Berzelius (Lehrb. II, 723) seine Zustimmung ertheilt hat. Bei alledem darf nicht unbeachtet bleiben, dass einige Gelehrte, so namentlich Rammelsberg (a. a. O.), die Zusammensetzung des Kupferkieses im Sinne der Formel CuS, FeS deuten zu müssen glauben und die Ansicht vertreten, dass dieselbe vor der Formel Cu_2S, Fe_2S_3 den Vorzug verdiene.

Es ist nicht die Absicht, an dieser Stelle auf eine kritische Erörterung über das, was sich zu Gunsten der Formel CuS, FeS etwa anführen lässt, näher einzugehen; es

mag genügen, die Wahrscheinlichkeitsgründe, die für die Formel Cu_3S, Fe_2S_3 sprechen, in Etwas erweitert und vertieft zu haben, und es mag die Frage, ob auch angesichts der hier beigebrachten neuen Thatsachen die Formel CuS, FeS noch als die vorzuziehende angesprochen und aufrecht erhalten werden könne, vorurtheilsfreier Erwägung anheimgegeben sein.

Berlin, im November 1888.

Chinolinderivate aus Isatinsäure;

von

W. Pfitzinger.

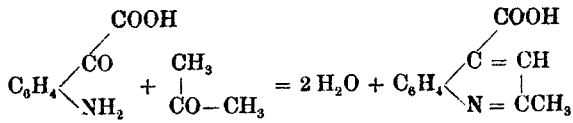
Wie ich vor etwa drei Jahren in einer kurzen Notiz[1]) mittheilte, bilden Isatin und Aceton in alkalischer Lösung ein Condensationsprodukt, welches eine Carbonsäure der Chinolinreihe darstellt.

Die weitere Verfolgung dieser Reaction hat zu den erwarteten Resultaten geführt. Dieselben mögen hier kurz zusammengefasst sein, indem ich mir eine ausführlichere Mittheilung für später vorbehalte.

α-Methylcinchoninsäure $C_9H_5N\langle^{CH_3}_{COOH}$ bildet sich leicht, wenn Isatin in einer 5procent. Natronlauge mit überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade wenige Stunden erwärmt wird. Mit Hilfe ihres Silbersalzes gereinigt, bildet die freie Säure Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 240°—241°. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, liefert mit Säuren und Basen Salze und spaltet sich bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäure und Chinaldin. Die Bildung der Säure verläuft ohne Zweifel nach folgender Gleichung:

---

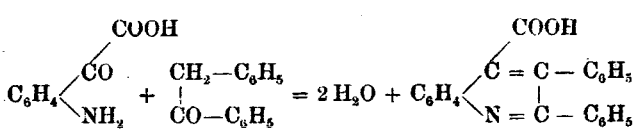
[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 100.



Die Säure erwies sich als identisch mit Böttinger's Aniluvitoninsäure[1]), welche nach O. Beyer auch durch Oxydation von $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin entsteht.

α-Phenylcinchoninsäure: $C_9H_5N\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases}$, entsteht aus Acetophenon und Isatinsäure in ziemlich starker alkoholischer Kalilauge. Sie ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°—209°. Gleich der Methylcinchoninsäure bildet sie mit Säuren und Basen gelb krystallisirende Salze. Beim Erhitzen für sich oder besser durch Destillation mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und α-Phenylchinolin, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Spiritus rein in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 84° gewonnen wurde. α-Phenylcinchoninsäure wurde auch von Döbner und Giesecke[3]) aus Anilin, Paraldehyd und Brenztraubensäure dargestellt. Nach beiden Methoden entsteht dieselbe Verbindung.

Ersetzt man das Acetophenon durch Desoxybenzoïn, so resultirt $\alpha\beta$-Diphenylcinchoninsäure nach der Gleichung:



Diese Säure ähnelt in ihrem ganzen Verhalten den beiden vorigen. Sie ist in Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht löslich, und stellt mattweisse Nadeln dar, welche bei 191° schmelzen.

Endlich wurde die Reaction auch auf das p-Methylisatin angewandt. Sie verlief auch hier in ganz analoger Weise.

---

[1]) Ber. **14**, 90. 133.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 410.
[3]) Ann. Chem. **243**, 290.

So entsteht aus Aceton und Methylisatin p-α-Dimethylcinchoninsäure $C_9H_4N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$. Diese krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 261°—262° und entspricht in ihren Reactionen der α-Methylcinchoninsäure.

Versuche, auch Aldehyde und Ketonsäuren mit Isatin zu condensiren, haben bis jezt nur negative Resultate ergeben. Indess lässt sich vermuthen, dass durch passende Abänderung der Versuchsbedingungen auch hier Condensationen möglich werden.

Elberfeld, November 1888. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.

Notiz über eine neue Bildungsweise von Kyanäthin und ähnlichen Basen;

von

E. von Meyer.

Zur weiteren Aufklärung der Entstehung von Kyanäthin und ähnlichen Verbindungen aus Nitrilen werden vielleicht die folgenden Beobachtungen führen: Erhitzt man Cyanäthyl mit trocknem Natriumäthylat im Rohr auf 140° und behandelt das Produkt mit Wasser, so ist das Nitril zum grössten Theil in Kyanäthin umgewandelt, welches sofort rein erhalten wird. Die Versuche über die Rolle des Natriums in dem Produkte sind noch nicht abgeschlossen. Herr Schwarze ist damit beschäftigt, die Wirkung von Natriumäthylat und andern Alkoholaten auf verschiedene Nitrile genauer zu untersuchen. Herr Wache hat auf diesem Wege mit Erfolg aus dem Benzylcyanid das bisher noch nicht beschriebene Kyanbenzylin dargestellt.

Leipzig, December 1888.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1888.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 37 und 38.

Sachregister.

Acetamidoderivate, über einige aromatische, halogensubstituirte A. u. daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins (Abenius u. Widman) 38, 296.

Acetonchloroforme, Darstellung u. Charakteristik zweier isomerer A. mit Berücksichtigung der dabei entstehenden Nebenprodukte (Willgerodt u. Genieser) 37, 361; Condensation der A. mit Benzol, Toluol u. p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid das. S. 365; Behandlung der A. mit Phosphorpentachlorid, das. S. 370; Ansichten über Entstehung u. Umsetzung der A. das. S. 372.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure, Salze der A. (Claus u. v. d. Cloet) 37, 188 ff.

o-Acettoluid, über die Einwirkung des Broms auf o-A. bei hoher Temperatur (Abenius u. Widman) 38, 285.

Acetylchlorid, über die Produkte d. Einwirkung von Chloraluminium auf A. (Gustavson) 37, 108.

Acetylencarbonsäuren, Synthese von A. (Faworsky) 37, 417.

Acetylene, Isomerisation monosubstituirter A. bei Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung (Faworsky) 37, 382; Isomerisation bisubstituirter A. unter Einwirkung von metall. Natrium u. Synthese von Acetylencarbonsäure, das. S. 417.

Acetylglycolyldibrom-o-toluid (Abenius u. Widman) 38, 291.

Aethylsulfid, Platinverbindungen des Ae.s (C. W. Blomstrand) 38, 352; Verbindungen mit zweiwerthigem Platin S. 352; mit vierwerthigem Platin S. 357.

Admiralsgartenbad, chem. Analyse der Soolquelle im A. zu Berlin (R. Fresenius) 38, 236.

Allen, über die Darstellung u. Eigenschaften des A. (Gustavson u. Demjanoff) 38, 201.

Alloisomerie, zur A. in der Krotonsäurereihe (Michael u. Pendleton) 38, 1.

Allylen, Einwirk. von weingeistigem Alkali a. A. (Faworsky) 37, 531.

Anilide, die A. der Glycosen (Sorokin) 37, 291; Bereitung S. 291; Eigenschaften S. 293; spec. Drehungsvermögen S. 294, 320; Wirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid S. 296; von Benzoylchlorid S. 297; von Brom S. 298; von Salpetersäure S. 299; von Basen S. 301; von Salzsäure S. 303; Constitution der Glycosen S. 310.

o-Amidobenzamid, Beiträge zur Kenntniss des o-A.s (Mitth. a. d. Laboratorium von A. Weddige) 37, 431.

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v. d. Cloet) 37, 190; Salze ders. das. S. 191.

Amidophenacetursäure (Hotter) 38, 113.

o-Amidophenol, über Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-A. (Jacoby) 37, 28; Einwirkung von Chlorkalksolution u. Salzsäure, Chlorgas, Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Lösungen von Carbonyl-o-A. von verschiedenen Temperaturen in Wasser u. Eisessig S. 31 u. f.; Darstellung von Carbonylchlor-A. S. 33; Eigenschaften des letzteren S. 35; Einw. von Chlor auf Carbonylchlor-A. S. 40; auf Carbonyldichlor-A.e S. 46; auf Carbonyltrichlor-A.e S. 46; auf Carbonyltetrachlor-A. S. 50; auf Carbonyldibrom-A. S. 51.

Amidophenylen-Harnstoff, über A. (Jentzsch) 38, 121; Salze des A. S. 133; ein Triacetyl-A. S. 134; Oxydationsprodukt des A. S. 138.

Amidoverbindungen, allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von A. der Fettreihe darzustellen (Curtius) 38, 399.

Ammoniakgas, eine Methode zur Entwick. von A. mit Hülfe constant wirkend. Gasentwicklungsapparate (Neumann) 37, 342.

Amylsulfid, über das Verhalten des A. zu Platinverbindungen (Blomstrand) 38, 523.

Analyse, Apparate zur quantitativen chem. A. (Neumann) 38, 85.

Apparate, über neue App. für elektrochemische Untersuchungen (N. v. Klobukow) 37, 375; A. zur quantitativen chemischen Analyse (Neumann) 38, 85; A. zur Bestimmung des Stickstoffs in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege (Curtius) 38, 417; s. a. Gasentwicklungsapp.

Asparaginsäureäther, salzsaure A. (Curtius u. Koch) 38, 472.

Azoverbindungen, Darstellung von Nitro-, Nitroso-nitro- u. Nitroso-halogen-A. u. ihrer Muttersubstanzen (Willgerodt u. Ferko) 37, 346; A. der Fettreihe (Curtius) 38, 394. — s. a. Diazo- u. Triazoverbindungen.

Benzazimid, über B. (Finger) 37, 431; Metallderivate des B.s das. S. 434; Methylb. S. 435; Aethylb. S. 437; Spaltungsprodukte des B.s das. S. 438; Versuche zur Darstell. eines isomeren B.s das. S. 440.

Benzol, Condensation der Acetonchloroforme mit B. (Willgerodt u. Genieser) 37, 365; über die Constitution des B.s u. die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne (Claus) 37, 455.

Benzolsulfinsäure, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen B. (R. Otto nach A. Milch) 37, 207, 213.

Benzoltetrasulfid, über B. (R. Otto nach A. Milch) 37, 207.

Benzyl, Platinsulfinverbindungen des B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 521; mit vierw. Platin S. 523.

Berichtigung, das (2—5) Bibromcymol betr. (Claus) 37, 202; B., Jodphenolsulfonsäure betr. (Kehrmann) 37, 472.

Bibromchinolin (Claus) 37, 264.

Bibromcymol, üb. (2—5) B. (Claus) 37, 14; Nitroderivate desselben, das. S. 15 ff. Ueberführung in Bibromterephtalsäure das. S. 22; Berichtigung das. S. 202.

p-Bibromterephtalsäure (Claus) 37, 22; Chlorid u. Amid ders. das. S. 23; Salze das. S. 24 ff.

Borsäure, zur Kenntniss der B. (Georgievič) 38, 118.

Bromacetdibrom-o-toluid (Abenius

u. Widman) **38**, 287; Behandl. des B. mit alkolischer Kalilauge S. 289; mit Acetamid S. 291; mit Sodalösung S. 295.
m-Bromchinoline, zur Kenntniss der beiden m-B. (Claus u. Vis) **38**, 387.
m-Bromtoluchinon (Claus u. Jackson) **38**, 326.
Butyl, Platinsulfinverbindungen des B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin **38**, 512; Verbindungen mit vierwerthigem Platin S. 515.
i-Butyl, Platinsulfinverbindungen des i-B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin **38**, 515; mit vierwerth. Platin S. 519.
Butylacetylencarbonsäure, Synthese der B. (Faworsky) **37**, 428; Salze ders. das. S. 429.

Carbonyl-o-Amidophenol s. o-Amidophenol.
Carbonylchlorphenolchlorimid, Darstellung (Jacoby) **37**, 41; Verhalten gegen Reagentien S. 42; Explosion des C. S. 43.
Chinolinderivate, Ch. aus Isatinsäure (Pfitzinger) **38**, 582.
Chinolinsulfonsäuren, zur Kenntniss der Ch. (Claus) **37**, 258; Chinolin-m-sulfonsäure das. S. 261; Chinolin-o-sulfonsäure das. S. 265; Bromchinolin-o-sulfonsäure das. S. 266.
Chloraluminium, über die Produkte der Einw. von Chl. auf Acetylchlorid (Gustavson) **37**, 108.
Chlornitrobenzoësäuren, zur Kenntniss der C. (Claus u. Kurz) **37**, 196.
m-Chlortoluchinon (Claus u. Jackson) **38**, 328.
Chrysoidin-Harnstoff, über C. (Jentzsch) **38**, 121, 123; Salze des C. S. 126; Behandlung des C. mit Salzsäure S. 127; Spaltung des C. durch nasc. Wasserst. S. 128.
Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol, Toluol u. p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid (Willgerodt u. Genieser) **37**, 365.
Cyanäthyl, zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus C. (von Meyer) (vorläuf. Mitth.) **37**, 411; über die Einwirkung von Natrium auf Homologe des C.s (von Meyer) das. S. 396; dimolekulares C. (von Meyer) **38**, 336, 340.
Cyanisoamyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (Troeger) **37**, 409.
Cyanisobutyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (Tröger) **37**, 409.
Cyanisopropyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (von Meyer) **37**, 396, 400.
Cyanmethyl, über ein dimolekulares C. (Holtzwart) vorläufige Mittheil. **38**, 343.
Cyanpropyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (von Meyer) **37**, 396.
Cyanursaure Salze, Beiträge zur Kenntniss der cyans. S. (Claus u. Putensen) **38**, 208.

Dextrose, molekulares Drehungsvermögen d. D. (Sorokin) **37**, 320.
Diamidonaphtalin (Ekstrand) **38**, 262.
Diazinnaphtoësäure (Ekstrand) **38**, 258.
Diazobernsteinsäureäther, Darstellung des D. (Curtius u. Koch) **38**, 474; D. und Wasser S. 477; Reduction des D. S. 485.
Diazoessigäther, Darstellung von D. (Curtius) **38**, 401, 407; D. u. Wasser S. 423; D. u. organische Säuren S 429; D. u. Halogene S. 433; D. u Anilin S. 436; D. u. Säureamide S. 437; Darstellung von Tri-Azoessigsäure aus D. (Curtius u. Lang) das. S. 532.
Diazoessigsäure, über D. u. ihre Derivate (Curtius) **38**, 396; allgemeine physikal. Eigenschaften der Aether der D. S. 405; Zusammensetzung der Aether d. D. S. 406; diazoessigs. Salze S. 408; Amid d. D. S. 411; Umwandlungsprodukte der D. S. 413.
Diazophenylendiaminharnstoffbromid (Jentzsch) **38**, 136.
α-Diazopropionsäureäther, Darstel-

lung des α-D. (Curtius u. Koch) 38, 488.
Diazosuccinaminsäureäther, Darstell. d. D. (Curtius u. Koch) 38, 475. D. und Wasser S. 479; D. u. organische Säuren S. 482.
Diazoverbindungen der Fettreihe (Curtius) 394. 1. Abhandlung: Ueber Diazoessigsäure u. ihre Derivate das. S. 396 ff.; Oxydation der D. S. 439; Reduction der D. S. 440; 2. Abhandlung: Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure u. ihre Derivate (Curtius u. Koch) 38, 472; Beständigkeit der Diazofettsäuren das. S. 487; 3. Abhandlung: Ueber Tri-Azoverbindungen (Curtius u. Lang) das. S. 531.
Dicarbonyl - Triamidobenzol (Jentzsch) 38, 135.
Dichlornaphtochinon - α - carbonsäure (Ekstrand) 38, 247.
Dichlor - α - naphtochinonsulfonsäure, über D. (Claus u. v. d. Cloet) 37, 181; Salze ders. das. S. 182.
m-Dijodchinon (Kehrmann) 37, 336.
m-Dijodhydrochinon (Kehrmann) 37, 337.
Dijodparaphenolsulfonsäure (Kehrmann) 37, 334; über D. Antwort auf die Abhandlung von E. Ostermayer „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure u. deren Homologen" (Kehrmann) das. S. 359.
Dimethylallen, Isomerisation des D. unter Einwirkung von metall. Natrium (Faworsky) 37, 417, 423.
αγ-Dimethyl-p-Toluchinolin, über das D. (Pfitzinger) 38, 40; Darstellung u. Eigenschaften S. 41; Salze S. 43 ff.
Dinitronaphtylsulfid (Ekstrand) 38, 143.
α - Dinitrophenyl - phenylhydrazin, über α-D. u. davon derivirende Verbindungen (Willgerodt u. Ferko) 37, 350, 356.
Dinitroso-azobenzol (Willgerodt u. Ferko) 37, 352.
Dinitrosomononitrazobenzol (Willgerodt u. Ferko) 37, 347).
Dinitrosomononitroazobenzolsulfonsäure (Willgerodt u. Ferko) 37, 350.
Dioxynaphtalindicarbonsäure (Claus u. Meixner) 37, 6; Salze ders. das. S. 7.
Dioxynaphtalsäure s. Dioxynaphtalindicarbonsäure.
Dioxystearinsäure (M., C. u. A. Saytzeff) 37, 283.
Di-Thiocyansäuren, über D. (Klason) 38, 366; Iso-D. S. 382; normale D. S. 384.
Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) 37, 369.
Drehungsvermögen, Wechselbeziehung zwischen dem D. organischer Verbindungen u. der Zusammensetzung derselben (Sorokin) 37, 320.
Duryl-Methyl-Keton, über (1. 2. 3. 4.) D. u. einige Derivate dess. (Claus u. Föhlisch) 38, 230.

Eisenoxyd, über Phosphate des E. Hautefeuille u. Margottet) 37, 111.
Elektrochemische Untersuchungen, über neue Apparate für elektroch. U. (v. Klobukow) 37, 375.
Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten (v. Klobukow) 37, 379.
Elektrolyse, über E. d. Phenols mit Wechselströmen (Drechsel) 38, 65; zur E. mit Wechselströmen das. S. 75.
Enzyme, einige Bemerkungen über E. (Loew) 37, 101.
Essigsaures Natron, Werthbestimmung des rohen essigs. N. (Neumann) 38, 91.

Fettreihe, über Diazoverbindungen der F. (Curtius) 1. Abhandl. 38, 396; allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von Amidoverbindungen der F. darzustellen S. 399; Beständigkeitsformen d. Diazofettsäuren S. 487. — s. a. Azo-, Diazo- u. Triazoverbindungen.
Fettsäuren. Entstehung der F. bei

der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen (Drechsel) **38**, 70.
Filtrirvorrichtung, eine bequeme F. (Neumann) **38**, 88.
Formose, zur Klarstellung der Beziehungen zwischen F. u. Methylenitan (Loew) **37**, 203.
Fumaraminsäure, Bildung d. F. bei Zers. von Diazosuccinaminsäureäther (Curtius u. Koch) **38**, 481.

Gasanalyse, eine neue Bürette für G. (Neumann) **38**, 35.
Gasentwickelungsapparate, eine Methode zur Entwickelung von Salzsäure-, Ammoniakgas u. Stickstoff mit Hülfe constant wirkender G. (Neumann) **37**, 342.
Gold, über die Reaction zwischen G. u. Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 (J. Thomsen) **37**, 105.
Goldhalogenverbindungen, Beiträge zur Kenntniss d. G. (Krüss u. Schmidt) **38**, 77.
Glycinanhydrid, über Gl. u. seine Verbindungen (Curtius u. Goebel) **37**, 173.
Glycinäther (Curtius u. Goebel) **37**, 159, 104, 168; Entstehung des Diazoessigäthers aus Gl. (Curtius) **38**, 398.
Glycocoll, Darstellung von salzs. Gl. aus Hippursäure (Curtius u. Goebel) **37**, 157; Darstell. von salzs. Glycinäther aus salzs. G. das. S. 159; G.-anhydrid das. S. 170.
Glycocolläther, über Gl. (Curtius u. Goebel) **37**, 150.
Glycolyldibrom-o-toluid (Abenius u. Widmann) **38**, 294.
Glycosen, die Anilide u. Toluide der G. (Sorokin) **37**, 291; 307.

Helicin, molekulares Drehungsvermögen des Gl. (Sorokin) **37**, 320.
Hippursäure, Darstellung von salzs. Glycocoll aus H. (Curtius u. Goebel) **37**, 157.
Hydrazine, vorläufige Mitth. zur Kenntniss der H. (Willgerodt) **37**, 449.
Hydrophenanilid, Bildung des H.s bei der Elektrolyse des Phenols (Drechsel) **38**, 70.
Hydrophenoketon, Bildung des H.s bei der Elektrolyse des Phenols (Drechsel) **38**, 70.

α-Imidopropionylcyanäthyl (von Meyer) **38**, 340.
Isatinsäure, Chinolinderivate aus I. (Pfitzinger) **38**, 582.
Isochinolin, zur Kenntniss des I. (Claus u. Edinger) **38**, 491.
Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (Faworsky) 1. Abhandlung **37**, 382; 2. Abhandlung das. S. 417; 3. Abhandlung das. S. 531.
Isoölsäure, über eine neue I., die feste Oelsäure (M., C. und A. Saytzeff) **37**, 269.
Isophtalsäure, über einige Nitroderivate der I. (Claus und Wyndham) **38**, 313; Dinitro-I. u. Salze ders. S. 314; Diamido-I. S. 316; Dibrom-I. S. 317. (4) Nitro-I. S. 318.
Isopropylacetylencarbonsäure, Synthese der I. (Faworsky) **37**, 423; Salze ders. das. S. 424 ff.
Isosaccharin, Wirkung von Anilin auf I. (Sorokin) **37**, 318.

o-Jod-o-kresol-p-sulfonsäure (Kehrmann) **37**, 338.
Jodphenolsulfonsäuren, über J. (Kehrmann) 1. Mittheilung **37**, 9; Salze ders. das. S. 11 ff.; 2. Mittheilung das. S. 334. — S. auch Dijodphenolsulfonsäure. — Zur Kenntniss der J. u. deren Homologen (Ostermayer) **37**, 213.
Jodstearinsäure (M., C. und A. Saytzeff) **37**, 276.
Jodstickstoffe, Jodirung phenolartiger Körper mit den J.n (Willgerodt) **37**, 446.
m-Jodtoluchinon (Kehrmann) **37**, 340.

Kalischwefelleber u. deren Verhalten in Bezug auf Ultramarinblau (Knapp) **38**, 63.
Kalium-Eisensulfid, über die Ein-

wirkung des Kupferchlorürs auf K. u. über die Darstellung von künstlichem Kupferkies (Schneider) **38**, 569.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, Isomerisationserscheinungen dieser K. (Faworsky) **37**, 382. 417.
o-Kresol, zur Kenntniss des o-K. (Claus u. Jackson) **38**, 321; o-Nitro-p-brom-o-K. S. 323; o-Amido-p-brom-o-K. S. 324; p-Brom-o-K. S. 324; o-p-Dibrom-o-K. S. 325; o-Chlor-p-brom-o-K. S. 328; p-Chlor-o-K. S. 328; Sulfonsäuren des o-K. S. 329.
Kritik, zur K. der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" (Michael) **38**, 6.
Krotonsäurereihe, zur Alloisomerie in der K. (Michael u. Pendleton) **38**, 1.
Kupferchlorür, über die Einwirkung des K. auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies (Schneider) **38**, 569.
Kupferkies, über die Darstellung von künstlichem K. (Schneider) **38**, 569.
Kyanäthin, zur Kenntniss der Bildungsweise des K. aus Cyanäthyl (von Meyer), vorläufige Mittheilung **37**, 411; neue Bildungsweise des K. (von Meyer) **38**, 584.
Kyanamylin (Tröger) **37**, 409.
Kyanbutin (Tröger) **37**, 407.
Kyanpropin, Darstellung (von Meyer) **37**, 397; „Oxybase" aus K. das. S. 398.

Literflasche, eine L. mit Aufsatz (Neumann) **38**, 90.

Malaminsäure, Bildung der M. bei Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther (Curtius u. Koch) **38**, 479.
Methylenitan, zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose u. M. (Loew) **37**, 203.
Methylsulfid, Platinverbindungen des M.s (Enebuske) **38**, 358.
Milchzucker, Wirkung des Anilins auf M. (Sorokin) **37**, 304.
Monophenyldichlorpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) **37**, 366.

Naphtalin, Beziehung dess. zum Narceïn (Claus u. Meixner) **37**, 9.
Naphtalsäure (Claus u. Meixner) **37**, 8.
α-Naphtamid, Nitroderivate des α-N.s (Ekstrand) **38**, 275.
α-Naphtochinonsulfonsäure, Derivate der α N. (Claus und v. d. Cloet) **37**, 181 ff.
Naphtoësäure, zur Kenntniss der N.n (Ekstrand) **38**, 139; Derivate der α-N. S. 146; Monochlormononitro-α-N. S. 170; Monobrom-mononitro-α-N. S. 173; Nitro-α-N. u. rauch. Salzsäure S. 174; Mononitro-α-N. S. 241; Amido-α-N. S. 244, 247; Monacetylamido-α-N. S. 245; Nitroaceto-α-N. S. 247; Monochlormononitro-α-N. S. 253; Chloramido-α-N. S. 254; Dichlormononitro-α-N. S. 255; Dinitroderivate der α-N. S. 256; Diazin-N. S. 258; Diimido-α-N. S. 265; Oxy-α-N. S. 278; Nitrooxy-α-N. S. 282.
Naphtolacton (Ekstrand) **38**, 279; Derivate des N. S. 280 ff.
Naphtostyril (Ekstrand) **38**, 160; Aceto-N. S. 167; Benzoyl-N. S 168; β-Naphtoyl N. S. 169; Monobrom-N. S. 173; Dichlor-N. S. 174, 277; Acetodibrom-N. S. 179; Mononitro-N. S. 180; Amido-N. S. 181; Dinitro-N. S. 182; N.-chinon S. 183; N.-toluchinoxalin S. 184; Nitro-N.-chinon S. 185.
Narceïn, zur Kenntniss des N. (A. Claus und Al. Meixner) **37**, 1, 9.
Narceïnsäure (Claus u. Meixner) **37**, 3; Salze ders. das. S. 4, 5; Zersetzung ders. das. S. 5.
Natriumacetessigäther, zur Constitution des N.s (Michael) **37**, 473.
Natriummalonäther, über das Verhalten von N. gegen Resorcinol (Michael) **37**, 469.
Natrium-Schwefelleber (Knapp) **38**, 49.

Nitrile, Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von N.n (von Meyer) **38**, 336.
o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol und davon derivirende Verbindungen (Willgerodt u. Ferko) **37**, 355.
Nitrophenacetursäure (Hotter) **38**, 110.
Nomenclatur, zur N. der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten (Widman) **38**, 185.

Oelsäure, über die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oels. resp. deren Triglycerid (Geitel) **37**, 53; über eine neue Isoölsäure, die feste Oe. (M., C. u. A. Saytzeff) das. S. 269; Salze ders. das. S. 271; Eigenschaften u. Reactionen das. S. 273 u. f., 284.
Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v. d. Cloet) **37**, 184; Salze ders. das. S. 184 ff.
β-Oxyphtalsäure, Darstellung ders. aus Dichlornaphtochinonsulfonsäure u. ihren Derivaten (Curtius u. Goebel) **37**, 194.
α-Oxystearinsäure (Geitel) **37**, 81; Salze ders. das. S. 82 u. f.; Destillation d. α-O. (M., C. u. A. Saytzeff) das. S. 269.

Persulfocyanglykolsäure (Klason) **38**, 387.
Persulfocyansäure, über P. (Klason) **38**, 366; Iso-P. S. 372; normale P. 373.
Piazin, über einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate u. daraus erhaltene Abkömmlinge des P.s (Abenius u. Widman) **38**, 296; Di-o-tolyldiacidhydro-P. S. 305; Einwirk. von alkoholischer Kalilauge auf Di-o-tolyldiacidihydro-P. S. 307; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf letzteres S. 309.
Pikrylphenylhydrazin, über P. und davon derivirende Nitrosonitrazobenzole (Willgerodt u. Ferko) **37**, 346.
Phenacetursäure, über Ph. u. ihre Derivate (Hotter) **38**, 97; Synthese der Ph. nach Curtius S. 98; Synthese nach Baum S. 100; Salze der Ph. S. 103; Aether der Ph. S. 105; Ph.-amid S. 108; Ph.-amidquecksilber S. 110; Nitroph. S. 110; Amidoph. S. 113.
Phenacetylglycolsäure (Hotter) **38**, 114.
Phenol, Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen (Willgerodt) **37**, 446; über Elektrolyse des Ph.s mit Wechselströmen (Drechsel) **38**, 65.
Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v. d. Cloet) **37**, 187.
Phenylessigsäure, physiologischer Versuch mit Ph. (Hotter) **38**, 117.
Phenylhydrazin, Beiträge z. Kenntniss des Ph. (Willgerodt und Ferko) **37**, 345.
Phosphate, über Ph. des Eisenoxyds u. der Thonerde (Hautefeuille u. Margottet) **37**, 111.
Platinverbindungen, Pl. des Aethylsulfids (C. W. Blomstrand) **38**, 352; Pl. des Methylsulfids (Enebuske) das. S. 358; Pl. des Propyls u. Isopropyls (Rudelius) das. S. 497; Pl. des Butyls, Isobutyls und Benzyls (Löndahl) das. S. 512; einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen (Blomstrand) das. S. 523.
Polymerisation, Beiträge z. Kenntniss der P. von Nitrilen (von Meyer) **38**, 336.
α-Propionylcyanäthyl (v. Meyer) **38**, 340.
Propyl, Platinsulfinverbindungen des Normal-P.s (Rudelius): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin **38**, 497; Verbind. mit vierwerthigem Platin S. 508.
i-Propyl, Platinsulfinverbindungen des i-P.s (Rudelius): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin **38**, 510; Verbindungen mit vierwerthigem Platin S. 511.
Propylacetylencarbonsäure, Synthese der P. (Faworsky) **37**, 418; Salze ders. das. S. 420 ff.
Propylamin, Darstellung von Nor-

mal-P. aus Glycinäthyläther-chlorhydrat (Curtius u. Goebel) **37**, 163.

Quecksilberoxydulsalze, über das Verhalten der Qu. gegen Natron u. Ammoniak (Barfoed), 1. der Natronniederschlag der Qu. **38**, 441.

Quecksilberverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Qu. (C. Rammelsberg) **38**, 558.

Räumliche Anordnung der Atome: zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber räumliche A. d. A. in organischen Molekülen" (Michael) **38**, 6.

Resorcinol, über das Verhalten von Natriummalonäther zu R. (Michael) **37**, 469.

Salicin, molekulares Drehungsvermögen des S.s (Sorokin) **37**, 320.

Salzsäuregas, eine Methode zur Entwickelung von S. mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate (Neumann) **37**, 342.

Schlagwetter, Untersuchungen über Sch. (Franke) **37**, 91, 113; zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Sch." (Cl. Winkler) **37**, 254.

Schützenhofquelle, chemische Untersuchung der kleinen Sch. zu Wiesbaden (R. Fresenius) **37**, 465.

Schwefel, der schwarze Sch. (Knapp) **38**, 55, 62.

Schwefelplatinbasen, über Sch. mit verschiedenen Alkoholradicalen (mitgetheilt von C. W. Blomstrand) **38**, 345, 497, 512; einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Sch. das. S. 523.

Schweflige Säure, Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze (Röhrig) **37**, 217.

α-Stearinschwefelsäure (Geitel) **37**, 74; Salze ders. das. S. 77 u. f.

Stempelrheostat mit Quecksilbercontacten (v. Klobukow) **37**, 375.

Stickstoff, eine Methode zur Entwickelung von St. mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate (Neumann) **37**, 342; Bestimmung des St.s in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege (Curtius) **38**, 417; Bestimmung des St.s durch Titriren mittelst Jod S. 422.

Stickstoffkerne, zur Nomenclatur der Verbindungen, welche St. enthalten (Widman) **38**, 185.

Sulfonsäuren, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen das Chlorid der Benzolsulfinsäure und die Chloranhydride anderer aromatischer S. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 213.

Tetramethylbenzoësäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 234.

Tetramethylbenzoylameisensäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 232.

Tetramethylphenylessigsäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 234.

Tetraphenylisobutan (Willgerodt u. Genieser) **37**, 368.

Tetrathionsäure, über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung (Curtius u. Henkel) **37**, 137.

Thonerde, über Phosphate der Th. (Hautefeuille u. Margottet) **37**, 111.

Toluide, die T. der Glycosen (Sorokin) **37**, 291, 307; Drehungsvermögen ders. das. S. 320.

Toluol, Condensation der Acetonchloroforme mit T. (Willgerodt u. Genieser) **37**, 369.

p-Toluolsulfinsäure, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen p-T. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 211.

p-Toluoltetrasulfid, über p-T. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 207.

Tolyldichlorpseudobutylalkohol (Willgerodt und Genieser) **37**, 369.

o-Tolylglycin, Zersetzung des o-T. in der Hitze (Abenius u. Widman) **38**, 303; Chloracetyl-o-T. S. 304; o-Tolylglycinyl-o-T. S. 307.

Tri-Azimidoacetamid, Darstellung des Tr.s (Curtius u. Lang)

38, 544; Salze des Tr.s das. S. 547.
Tri-Azoessigsäure, Darstellung von Tr. aus Diazoessigäther (Curtius u. Lang) 38, 532; allgemeine Eigenschaften der Tr. das. S. 537; Aether der Tr. das. S. 539; Amid der Tr. das. S. 542; Verhalten der Tr. beim Erhitzen das. S. 549; Bildung eines Körpers $C_3H_3N_5$ aus Tr. das. S. 550; Salze dieses Körpers S. 551; Einwirkung von Alkalien u. von Ammoniak auf Tr. das. S. 552; Tr. u. salpetrige Säure das. S. 557.
Tri-Azoverbindungen, über Tr. (Curtius u. Lang) 38, 531.
Triphenylpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) 37, 368.
Tropftrichter, ein Tr. mit Dreiweghahn (Neumann) 38, 89.

Ultramarin auf nassem Wege (Knapp) 38, 48; Erklärung d. Vorgänge S. 60.

Wackenroder's Lösung, über die Gewinnung von tetrathions. Salzen aus W. (Curtius u. Henkel) 37, 137.
Wasser, Beitrag zur Härtebestimmung des W.s (von Cochenhausen) 37, 413.

Xanthanwasserstoff (Klason) 38, 372.

Autorenregister.

Abenius, P. W., u. O. Widman, über die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur 38, 285; über einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins 38, 296.

Barfoed, C., über das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron u. Ammoniak 38, 441.
Blomstrand, C. W., über Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen 38, 345; I. Platinverbindungen des Aethylsulfids das. S. 345; II. Platinverbindungen des Methylsulfids (Blomstrand u. C. Enebuske) das. S. 358. III. Platinverbindungen des Propyls u. Isopropyls (Blomstrand u. Carl Rudelius) das. S. 497; über das Verhalten des Amylsulfids u. einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen das. S. 523.
Claus, A., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B. 37, 1, 9, 14, 181, 196, 202, 258, 334, 446, 449, 455; 38, 208, 230, 313, 321, 387, 491.
Claus, A., über (2—5) Bibromcymol 37, 14; Berichtigung das. S. 202; zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren das. S. 258; über die Constitution des Benzols u. die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne das. S. 455.
Claus, A. u. A. Edinger, zur Kenntniss des Isochinolins 38, 491.
Claus, A., u. E. Föhlisch, über (1. 2. 3. 4.) Duryl-Methyl-Keton u. einige Derivate ders. 38, 230.
Claus, A., u. U. A. Jackson, zur Kenntniss des Orthokresols 38, 321.
Claus, A., u. H. Kurz, zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäure 37, 196.
Claus, A., u. Al. Meixner, zur Kenntniss des Narceïns 37, 1.

Claus, A., u. O. Putensen, Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze **38**, 208.
Claus, A., u. Schoneveld van der Cloet, über Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure **37**, 181.
Claus, A., u. G. N. Vis, zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline **38**, 387.
Claus, A., u. St. Wyndham, über einige Nitroderivate der Isophtalsäure **38**, 313.
Cloet, Schoneveld van der, s. Claus u. S. van der Cloet.
Cochenhausen, E. von, Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers **37**, 413.
Curtius, Th., Diazo- u. Azoverbindungen der Fettreihe **38**, 394; I. Abhandlung über Diazoessigsäure u. ihre Derivate das. S. 396; II. Abhandlung: Über Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure u. ihre Derivate (Curtius u. Franz Koch) das. S. 472.
Curtius, Th., u. Fr. Göbel, über Glycocolläther **37**, 150.
Curtius, Th., u. F. Henkel, über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung **37**, 137.
Curtius, Th., u. J. Lang, über Tri-Azoverbindungen **38**, 531.

Demjanoff, N., s. G. Gustavson u. N. Demjanoff.
Drechsel, E., über Elektrolyse des Phenols durch Wechselströme **38**, 65; zur Elektrolyse mit Wechselströmen das. S. 75.

Ekstrand, A. G., zur Kenntniss der Naphtoësäure **38**, 139.
Edinger, Alb., s. A. Claus u. A. Edinger.
Enebuske, C., s. Blomstrand.

Faworsky, Al., Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. I. Abhandlung **37**, 382; II. Abhandlung das. S. 417; III. Abhandlung das. S. 531.
Ferko, M., s. C. Willgerodt u. M. Ferko.
Finger, H., über Benzazimid **37**, 431.
Föhlisch, E., s. A. Claus u. E. Föhlisch.
Franke, B., Untersuchungen über Schlagwetter **37**, 91, 113.
Fresenius, R., chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle in Wiesbaden **37**, 465; chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin **38**, 236.

Geitel, A. C., über die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Ölsäure, resp. deren Triglyceride **37**, 53.
Genieser, Ad., s. C. Willgerodt u. Ad. Genieser.
Georgievič, P., zur Kenntnis der Borsäure **38**, 118, 241.
Göbel, Fr., s. Th. Curtius u. Fr. Göbel.
Gustavson, G., über die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid **37**, 108.
Gustavson, G., u. N. Demjanoff, über die Darstellung u. Eigenschaften des Allens **38**, 201.

Hautefeuille, P., u. J. Margottet, über Phosphate des Eisenoxyds u. der Thonerde **37**, 111.
Henkel, F., s. Th. Curtius u. F. Henkel.
Holtzwart, R., über dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$ (vorläuf. Mittheilung) **38**, 343.
Hotter, E., über die Phenacetursäure u. ihre Derivate **38**, 97.

Jackson, U. A., s. A. Claus u. U. A. Jackson.
Jacoby, R., über die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol **37**, 28.
Jentzsch, A., über Chrysoïdin- u. Amidophenylen-Harnstoff **38**, 121.

Kehrmann, Fr., über Jodphenolsulfonsäuren **37**, 9, 334; über Dijodphenolsulfonsäure (Antwort

auf E. Ostermayer's Abhandlung: „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure etc.") das. S. 359; Berichtigung das. S. 472.
Klason, P., über Persulfocyansäure u. Di-Thiocyansäuren **38**, 366.
Klobukow, N. von, über neue Apparate für elektrotechnische Untersuchungen **37**, 375.
Knapp, Fr., Ultramarinblau auf nassem Wege (Fortsetzung) **38**, 48.
Koch, Fr., s. Curtius.
Krüss, G., u. F. W. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen **38**, 77.
Kurz, H., s. A. Claus u. H. Kurz.

Lang, J., s. Th. Curtius u. J. Lang.
Loew, O., einige Bemerkungen über Enzyme **37**, 101; zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose u. Methylenitan das. S. 203.

Margottet, J., s. P. Hautefeuille u. J. Margottet.
Meixner, Al., s. A. Claus u. Al. Meixner.
Meyer, E. von, über die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls **37**, 396; zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl das. S. 411; dimolekulares Cyanäthyl $C_6H_{10}N_2$ **38**, 336; neue Bildungsweise des Kyanäthins **38**, 584.
Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer: Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen **38**, 336, 343.
Michael, A., über das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol **37**, 469; zur Constitution des Natriumacetessigäthers das. S. 473; zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" **38**, 6.
Michael, A., u. H. Pendleton, zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe **38**, 1.
Milch, A., s. R. Otto.

Neumann, G., eine Methode zur Entwickelung von Salzsäure-, Ammoniakgas u. Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate **37**, 342; Apparate zur quantitativen chemischen Analyse **38**, 85.

Ostermayer, E., zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure u. deren Homologen **37**, 213.
Otto, R., über Benzoltetrasulfid u. p-Toluoltetrasulfid (nach Untersuchungen von A. Milch) **37**, 207.

Pendleton, H., s. A. Michael u. H. Pendleton.
Pfitzinger, W., über das α-γ-Dimethyl-p-Toluchinon **38**, 40; Chinolinderivate aus Isatinsäure das. S. 582.
Putensen, O., s. A. Claus u. O. Putensen.

Rammelsberg, C., Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen **38**, 558.
Röhrig, A., Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze **37**, 217.
Rudelius, C., s. Blomstrand.

Saytzeff, M., Const. u. Al., über eine neue Isoölsäure, die feste Ölsäure **37**, 269.
Schneider, R., über die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid u. über die Darstellung von künstlichem Kupferkies **38**, 569.
Sorokin, Bas., die Anilide u. Toluide der Glycosen **37**, 291; Wirkung von Anilin auf Isosaccharin das. S. 318; Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen u. der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids u. Toluids der Dextrose, des Salicins u. des Helicins das. S. 320.

Thomsen, J., über die Reaction zwischen Gold u. Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 **37**, 165.
Tröger, J., Verhalten des Cyanisobutyls u. Cyanisoamyls gegen Natrium **37**, 407.

Vis, G. N., s. A. Claus u. G. N. Vis.

Weddige, A., Mittheilungen aus dem Laboratorium von A. W.: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids **37**, 431.
Widmann, O., zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten **38**, 185; s. a. P. W. Abenius u. O. Widman.
Willgerodt, C., Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen **37**, 446; vorläufige Mittheilung zur Kenntniss der Hydrazine das. S. 449.
Willgerodt, C., u. M. Ferko, Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins **37**, 345
Willgerodt, C., u. Ad. Genieser, Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms **37**, 361.
Winkler, Cl. zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter" **37**, 254
Wyndham, St., s. A. Claus u. St. Wyndham.

Berichtigungen.

Bd. **38**, S.	221,	Zeile	13	v. u.	lies	ONH_3 statt ONH_4.
„ „ „	223,	„	3	v. ob.	lies	16,55 statt 15,55.
„ „ „	348,	„	6	v. u.	„	Diammin- statt Diamin-.
„ „ „	348,	„	3	v. u.	„	Diamminchlorid statt Diaminchlorid.
„ „ „	352,	„	17	v. ob.	„	C. W. Blomstrand statt Chr. Blomstrand.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

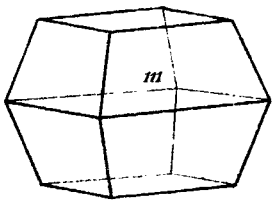
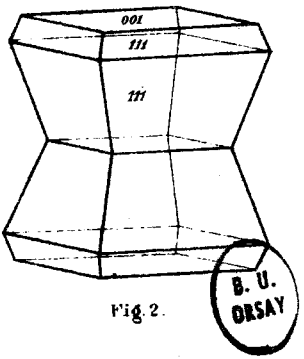


Fig. 1.



B. U.
ORSAY

Fig. 2.

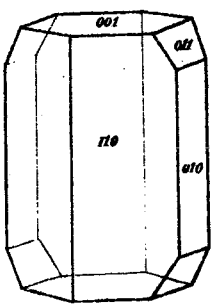


Fig. 4.

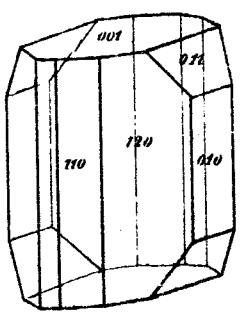


Fig. 3.

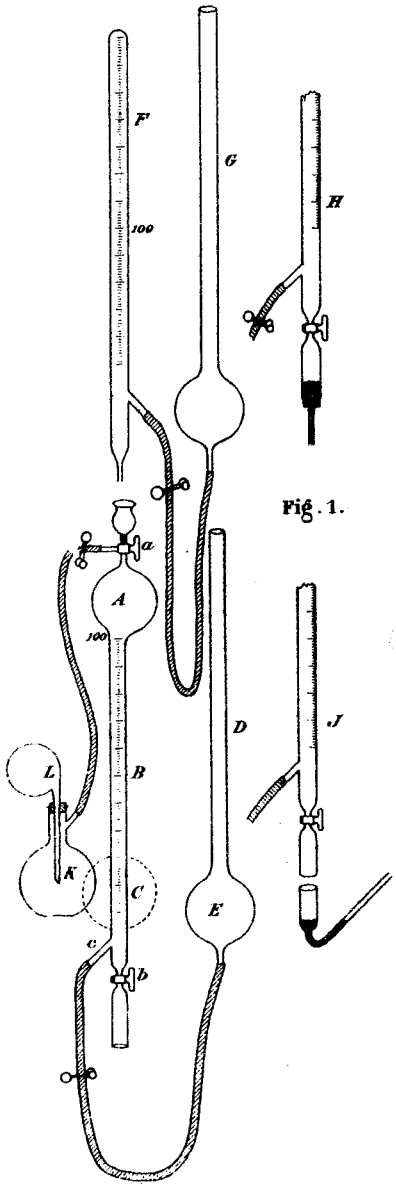


Fig. 1.

Fig. 2.

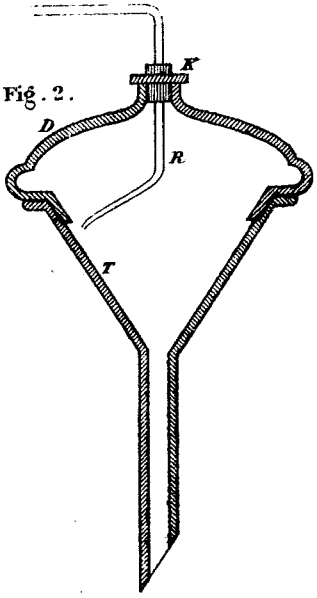


Fig. 4.



Fig. 5.

