

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1884 . Jan.-Mdrz.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

1884

CPm 9

BERICHTE

DER



DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

12/1

SIEBENZEHNTER JAHRGANG.

~~12/1~~

JANUAR — JUNI.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1884.

Inhaltsangabe zu No. 1.

	Seite		Seite
Sitzung vom 14. Januar 1884	1	als Fehlerquelle bei Analysen u. s. w.	24
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 21. December 1888.	5	Kutscheroff, M. , Ueber die Ein- wirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Queck- silberoxyd und dessen Salze.	18
Mittheilungen:			
Arrhenius, Svante , Ueber die Gultigkeit der Clausius- Williamson'schen Hypo- these. Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahn ge- machten Einwurfe	49	Lellmann, Eug. , Ueber einige Derivate des Naphtalins	109
Baeyer, Adolf u. Perkin (Jun.) W. H., Ueber Benzoylessigsäure —, Ueber Derivate des Hydrin- donaphtens	59 122	Liebermann, C. u. Kostanecki, St. v., Ueber p-Azokressol	130
Ballo, M. , Ein Beitrag zur Pflau- zenchemie.	6	Miehler, W. u. Pattinson, H. , Ueber Tetramethylbenzidin	115
Berglund, Emil , Neue Methode zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen	95	Möblau, Richard , Ueber das Methylenblau	102
Böttinger, C. , Condensation zu Pyridinderivaten	58	Nöltling, Emilio u. Witt, Otto N., Ueber Orthoamidazover- bindungen	77
—, Ueber einige Pyridinab- kömmlinge	92	Perkin (Jun.) W. H. , Ueber die Einwirkung von Aethylenbro- mid auf Malonsäureäther	54
Cianiclan, G. L. u. Silber, P. , Synthese des Pyrocolls	103	Remsen, Ira u. Keiser, E. H. , Ueber das Verhalten des Koh- lenoxyds gegen Luft und feuch- ten Phosphor	88
Einhorn, Alfred , Ueber die Her- stellung von Orthonitrobenzal- dehyd	119	Reyher, A. , Zur Geschichte der Silberammoniakverbindun- gen	41
Fischer, O. u. Koerner, G. , Ueber die violetten Abkömml- linge des Triphenylmethans	98	Strasburger, Jos. , Ueber p- Amidofluoron	107
—, Neue Bildungsweise des Acridins	101	Tiemann, Ferd. , Ueber die Ein- wirkung von Hydroxylamin auf Nitrile	126
Freund, Martin , Beitrag zur Kenntniss der Malonsäure	133	Weltner, A. , Ueber die Einwir- kung von Chlor- und Brom- aceton, Acetophenonbromid und Phenylbromessigsäure auf Acet- essigsäther	66
Gonsiorowski, K. u. Merz, V. , Nitrile und Carbonsäuren aus aromatischen Aminen	78	Witt, Otto N. , Zur Kenntniss der Induline	74
Kreusler, U. , Apparate zur Re- duktion gemessener Gasmengen auf Normalzustand	29	—, Ueber die Indophenole	76
— u. Henzold, O. , Ueber die alkalische Reaction des Glases		Referate: Siehe umstehend.	
		Bericht über Patente von Rud. Biedermann: Siehe umstehend.	

Inhaltsangabe zu No. 2.

Seite	Seite
<p>Sitzung vom 28. Januar 1884 . . . 189</p> <p>Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1884 141</p> <p>Mittheilungen:</p> <p>Angelbis, Alex. u. Anschutz, R., Synthese von Dimethylanthracen- hydrat und Diphenyläthan bei der Einwirkung von Aluminium- chlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol . . 165</p> <p>—, —, Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Vinylbromid in Benzol und Vinyltribromid in Benzol 167</p> <p>Anschutz, R., Bemerkung zu den vorstehenden Mittheilungen über Synthesen mittelst Aluminium- chlorid 169</p> <p>Böttlinger, C., Beziehung zwischen Benzol und Pyridin 144</p> <p>Ciamicean, G. L. u. Silber, P., Ueber einen blauen Farbstoff aus Pyrrol 142</p> <p>Dafert, F. W., Ueber die Bildung des Mannits aus Dextrose und Laevulose 227</p> <p>Fischer, O. u. Körner, G., Ueber Chrysanilin 203</p> <p>Fittig, Rudolph, Zur Kenntniss der Lactone 201</p> <p>Friedländer, P., Ueber eine Bil- dung von Paraamidobenzylecyanid 236</p> <p>Goldschmidt, Heinrich, Ueber die Nitrosophenole 218</p> <p>Graebe, C., Synthese des Anthra- chinolins 170</p> <p>Happ, Joseph, Ueber Parachinolin- sulfosäure 191</p> <p>Hempel, Walther, Ueber den Ein- fluss, welchen die chemische Natur und der Druck der Gase auf die Elektricitätsentwicklung der In- fluenzmaschine hat 145</p> <p>Hill, H. B., Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Mucobrom- säure 238</p> <p>Jacobsen, Oscar, Ueber das 1, 2, 4 Orthoxylidin 159</p> <p>—, Ueber Nitroorthotoluylsäuren . . 162</p> <p>Kilian, H. u. Kleemann, S., Vor- läufige Mittheilung 148</p> <p>Ladenburg, A., Ueber das Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure 147</p> <p>— u. Roth C., F., Ueber das Hyoscin 151</p>	<p>Ladenburg, A. u. Roth, C. F., Ueber das Belladonin 152</p> <p>Ladenburg, A., Ueber Piperäthyl- alkinbromür 154</p> <p>—, Synthese des Piperidins 158</p> <p>—, Das Unterchlorigsäureanhydrid in der Vorlesung 157</p> <p>Lenz, W., Beitrag zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mit- telst Salzsäure 209</p> <p>Medicus, Ludwig, Notiz zur Kennt- niss des Acridins 196</p> <p>Metzger, Sigmund, Ueber Paradi- bromchinolin 186</p> <p>Morgan, J. M., Ueber einige Deri- vate der Orthonitrozimmtsäure . . 219</p> <p>Müller-Erzbach, W., Die Schmelz- punkte der Haloidsalze in ihrer Beziehung zu der Contraktion bei der Bildung derselben aus den Elementen 198</p> <p>Nietzki, R., Ueber die bei gleich- zeitiger Oxydation von Paradia- minen und Monaminen entstehenden Farbstoffe 223</p> <p>Pettenkofer, v. M., Baeyer, Adolf, u. Zimmermann, Clemens, Ueber die Reinigung des Liebig-Denkmal in München 230</p> <p>Pinner, A., Einwirkung von Essig- säureanhydrid auf die Amidine . 171</p> <p>—, Ueber die Einwirkung von Wärme auf die salzsauren Amidine . . . 179</p> <p>—, Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther. Azidine 182</p> <p>—, Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoäther und die Amidine. Acidoxime 184</p> <p>Pufahl, O., Die Arsenmolybdänsäure 217</p> <p>Ris, Ch. u. Weber, A., Ueber Deri- vate des β-Dinaphtylamins . . . 197</p> <p>Roth, C. F., Methyltropidin 157</p> <p>Rügheimer, L., Notiz über Abköm- linge der Malonsäure 235</p> <p>Tiemann, Ferd., Einiges über den Abbau von salzsaurem Glucosamin 241</p> <p>Wiedemann, Max, Beiträge zur Constitution des Brasilins 194</p> <p>Berichtigung 251</p> <p>Referate: Siehe umstehend.</p> <p>Bericht über Patente von Rud. Biedermann: Siehe umstehend.</p>

Inhaltsangabe zu No. 3.

	Seite		Seite
Sitzung vom 11. Februar 1884 . . .	258	Nietzki, R. , Ueber Paramidoacet-	
Mittheilungen:		anilid und über einige neue Azo-	
Baumann, E. , Zur Oxydation des		körper	348
Kohlenoxyds durch Luft und		Nütting, E. u. Collin, A. , Notizen	258
feuchten Phosphor	283	— —, Ueber die Constitution der	
Bohn, René u. Heumann, K. , Zur		Styphninsäure	259
Charakteristik der Azophenole . .	272	— —, Ueber Nitrirung unter ver-	
Böttlinger, C. , Verhalten der Pyro-		schiedenen Bedingungen	261
tritar Säure zu Brom	317	— —, Ueber das Nitroorthotolidin	
Fischer, Emil , Ueber die Harn-		Schmelzpunkt 107° und einige	
säure. I.	128	seiner Abkömmlinge	268
Fremery, M. , Ueber Arsenwolfram-		Panaotovits, W. , Eine neue Syn-	
säure	296	these des Anthrachinons	312
Griess, Peter , Ueber die Einführung		Perkin (jun.), W. H. , Ueber die	
der Diazogruppe in s. g. aromati-		Existenz des Trimethylenringes .	323
sche Para-Verbindungen	338	— u. Bellenot, Gustav , Ueber die	
Hinsberg, O. , Ueber Chinoxaline .	318	Paranitrobenzoylessigsäure	326
Krutwig, Jean , Trennung von Jod		Potilitzin, A. , Ueber die Hydrate	
und Chlor auf trockenem Wege .	341	des Kobaltchlorürs und über die	
Landolt, H. , Ueber feste Kohlen-		Ursache der Farbenverschiedenheit	
säure	309	dieses Salzes	276
Mauthner, J. , Zur Kenntniss des		Rathke, B. , Ueber Verbindungen	
Cystins	293	des Schwefelharnstoffs	297
Meldola, R. , Ueber eine neue Prü-		Struve, H. , Ueber Kephir	314
fungsmethode auf salpetrige Säure	256	Berichtigungen	347
Mylius, F. , Beiträge zur Kenntniss		Referate: Siehe umstehend.	
des Sarkosins	286	Bericht über Patente von Rud.	
		Biedermann: Siehe umstehend.	

Inhaltsangabe zu No. 4.

	Seite		Seite
Sitzung vom 25. Februar 1884 . . .	849	Ladenburg, A. , Synthese des Piperidins und seiner Homologen . . .	886
Mittheilungen:		Levinstein, Iw. , Beiträge zur Kenntniss der englischen und schottischen Theerxylole	444
Anschütz, R. , Beiträge zur Kenntniss des Chrysanilins	438	Merling, G. , Ueber Belladonin . . .	391
—, Ueber Acridinpicrat	438	Meyer, Lothar , Ueber einen empfindlichen Temperaturregulator . . .	478
Aschan, Ossian , Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Amidosäuren	420	Nauen, Otto , Ueber Triphenylmethylamin	442
Bamberger, Eug. , Ueber Roten (I) . . .	453	Nöltig, E. u. Kohn, O. , Ueber Azo- und Disazoverbindungen der Kresole	351
Bayer, Adolf u. Pape, Carl , Ueber Derivate des Orthoxylols	447	—, Ueber Nitrosoorthokresol . . .	370
— u. Perkin (jun.), W. H. , Neue Synthesen von Naphthalinderivaten . . .	448	—, Notizen	386
Clamician, G. L. u. Dennstedt, M. , Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoesäureanhydrid auf Pyrrol	432	Otto, R. , Entgegnung	377
Dralle, Chr. , Ueber das Hämatoxylin und Brasilin	372	Schiff, Hugo , Ueber Oxalamidosäuren	401
—, Ueber die Oxydation des Purpurins	376	Schultz, G. , Zur Kenntniss der Azofarbstoffe	461
Effront, J. , Ueber isomere Isobutyl- α -amidotoluole	419	—, Ueber die molekulare Umlagerung von Hydrazoverbindungen . . .	468
Erdmann, Hugo , Phenylisocrotonsäure und Salpetersäure. I. Phenylnitroäthylen	412	Spring, W. , Differentialdilatometer und dessen Anwendung bei Untersuchungen über die Entstehung der Alaune	404
—, Zur Constitution der Phenylparaconsäure	415	—, Ueber die Ausdehnung der Alaune . . .	408
Fischer, Otto u. Willmack C. A. , Ueber Parachinolisulfosäure und deren Homologe	440	Stern, D. , Zur Kenntniss des Hydrazobenzols und Benzidins . . .	379
Fölsing, August , Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Aetherester der Oxy Säuren . . .	484	Walker, John Francis , Ueber einige Aether des Nitrosophenols	399
—, Die Siedepunkte der Aetherester der Glycolsäure und Salicylsäure . . .	480	Wallach, O. u. Kölliker, A. , Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Amidosazoverbindungen	395
Friedländer, Paul u. Göhring, C. F. , Zur Kenntniss des Orthoamidobenzaldehyds	456	Wittkamp, L. , Ueber Nitronaphtoläther und ihr Verhalten gegen Ammoniak	398
Hinski, M. , Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitronaphtole	391		

Referate: Siehe umstehend.

Bericht über Patente von Rud. Biedermann: Siehe umstehend.

Inhaltsangabe zu No. 5.

	Seite		Seite
Sitzung vom 10. März 1884	489	thetischem Piperidin mit dem aus Piperin gewonnenen	513
Mittheilungen:		Lellmann, Eug., Ueber Wachen-	534
Berend, L., Ueber einige neue Al-	510	Maassen, Albert, Zur Kenntniss	608
Bernthsen, Aug., Zur Kenntniss	611	der Amidokresole	
des Methylenblaus und verwandter		Miller, O., Zur Geschichte der α -Oxy-	552
Farbstoffe		phthalsäure	
Bourquin, A., Ueber die Einwirkung	502	Mylius, F., Zur Kenntniss der Harn-	517
von Chlorzink auf Salicyl- und		säure	
Paraoxybenzaldehyd		Nicol, W. W. J., Die Molekular-	492
Brieger, L., Zur Kenntniss der	516	volume von Salzlösungen	
Fäulnissalkaloide		Präusnitz, Gotthold, Ueber das	595
Ciamician, G. L., u. Dennstedt, M.,	533	β -Lacton der Metanitrophenyl-	
Ueber die Einwirkung des Hy-		milchsäure	
droxylamins auf Pyrrol		Salkowski, H., Ueber die isomeren	504
—, und Silber, P., Ueber einige	553	Oxyphenylessigsäuren	
Derivate des Succinimids		Schmitt, C., u. Cobenzi, A., Beitrag	599
Fischer, Emil, Phenylhydrazin als	572	zur Constitution der Fettsäuren	
Reagens auf Aldehyde und Ketone		Spring, W., und Winssinger, C.,	587
—, Verbindungen des Phenylhydra-	579	Einwirkung von Chlor auf Sulfon-	
zins mit den Zuckerarten		verbindungen und organische Oxy-	
—, und Hess, Otto, Synthese von	559	sulfide	
Indolderivaten		Trzeński, W., Ueber das Condensa-	499
Griess, Peter, Neue Untersuchun-	603	tionsprodukt von β -Naphthol und	
gen über Diazoverbindungen		Benzaldehyd	
Gröger, Max, Ein Schwimmer zur	568	Tursini, Alfonso, Ueber die Ein-	584
Demonstration der Gewichtsver-		wirkung der Persulfocyanäure auf	
änderungen bei chemischen Vor-	527	einige aromatische Monamine	
gängen		Urech, F., Untersuchungen über den	495
Howard, W. C., Ueber Thebain		Vorgang der Reduktion alkalischer	
Knorr, Ludwig, Synthese von Chi-	540	Kupferlösung durch Dextrose	
nolinderivaten		Berichtigungen	620
—, Einwirkung von Acetessigeste-	546	Referate: Siehe umstehend.	
refür auf Hydrazinchininderivate		Bericht über Patente von Rud.	Biedermann: Siehe umstehend.
Königs, W., u. Geigy, R., Ueber	589		
einige Derivate des Pyridins			
Ladenburg, A., und Roth, C. F.,			
Nachweis der Identität von syn-			

Inhaltsangabe zu No. 6.

	Seite		Seite
Sitzung vom 24. März 1884	621	Freund, Martin, Zur Kenntniss der Malon- und Tartronsäure	780
Mittheilungen:			
Auer, Heinrich, Ueber das Aethylphenol	669	Gattermann, L. und Hager, H., Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Nitranilin und Nitrotoluidin	778
Ballo, M., Zusammensetzung des borhegyer Sauerwassers	678	Gnehm, R., Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo	752
Beilstein, P. und Wiegand, E., Ueber eine neue Bildungswiese der Brenztraubensäure	840	Goldschmidt, Heinrich, Ueber die Nitrosophenole	801
Berend, L., Ueber Dimethylchinaldin	658	Hemilian, W. und Silberstein, H., Ueber Triphenylamidomethane	741
Brügger, W. C. und Flink, G., Krystallsystem des Berylliums	849	Herzfeld, J., Ueber einige Derivate des Toluchinolins	908
Buchka, K., Beitrag zur Kenntniss des Hämatoxylins und Brasilins	688	Hofmann, A. W., Zur Kenntniss des Coniins	825
Cerosole, M., Ueber Benzoylacetone und Isonitrosobenzoylacetone	812	Hübner, H. und Schüpphaus, R., Ueber Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluylendiamin, -amidin)	776
—, und Koeckert, G., Ueber α - β -Diisonitrosobuttersäure	819	Kent, W. H., und Tollens, B., V. Vorläufige Notiz über Galactose und Schleimsäure	668
Comey, A., Ueber Phenylthiänylketone	790	Korn, Otto, Ueber einige Derivate des Nitro- β -Naphthochinons	906
Crismer, Léon, Anwendung des neutralen Kaliumchromats zur Herstellung titrirter Jodlösungen	642	Kronfeld, E., Ueber Oxynaphthochinonimid (Oximidonaphthol) und Amidonaphthochinonimid (Dhimidonaphthol)	718
—, Bestimmung des Eisens und der Stannosalze durch Kaliumchromat	646	—, Ueber Bromderivate des Amidonaphthochinonimids. I.	715
—, Ueber das flüssige Paraffin, seine Anwendung als Reagens auf das Wasser des Alkohols, des Aethers und des Chloroforms; seine Anwendung zur Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und der Jodalkyle	649	La Coste, W. und Bodewig, J., Ueber <i>m</i> -Chlorchinolin	926
Divers, Edward und Shimose, Masachika, Ueber Selenoxyd	858	Ladenburg, A., Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen	772
—, Ueber die Reaktion zwischen Salzsäure und Selenoxyd	862	Laun, Wilhelm, Ueber aromatische Alkine	676
—, Selenenchlorid	866	—, Ueber Piperpropylalkin	680
Doebner, O. u. v. Miller, W., Ueber Chinaldincarbonsäuren	988	Lenz, W., Zur Abwehr	674
Ekstrand, A. G., Zur Kenntniss des Dioxyretistens	692	Liebermann, C., Ueber die Chinovingruppe	808
Elbs, Karl, Notizen über einige Reaktionen des Triphenylmethylbromides	700	— und Kostanecki, v. St., Einiges über Azoverbindungen	876
—, Ueber Amidoderivate des Triphenylmethans	701	— und Glock, G., Ueber Anthrachinoncarbonsäurederivate	888
Fischer, B., Ueber Diazoamidobenzol	641	—, und Kleemann, S., Ueber Methylpropyllessigsäure	918
Fischer, O. und Renouf, E., Einige Derivate des Chinolins und Pyridins	755	Lifschütz, J., Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon	891
— und Körner, G., Ueber einige Derivate der Chinolinmetacarbonensäure	765	—, Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfosäure und über die Constitution der letzteren	899

	Seite		Seite
Losanitsch, S. M. , Ueber Chlor- derivate des Dibromdinitromethans	848	Pfordten, Otto Freiherr v. d. , Re- duktion der Molybdänsulfide	781
Menschutkin, N. , Ueber die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen der organischen Säuren	846	Radziszewski, Br. u. Schramm, J. , Ueber die künstliche Bildung eines Terpens	888
Herz, V. , und Gastrowski, K. , Ueber die direkte Ueberführung von Gliedern der Weingelstreihe in Amine	623	Raschig, F. , Ueber die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefel- metalle	697
Meyer, Arthur , Ueber Lactosin, ein neues Kohlehydrat	685	Rügheimer, L. , Methode zur Syn- these von Chinolinderivaten	786
Meyer, Lothar , Nachtrag zu der Notiz über Aetherester der Glycol- säure	669	—, u. Hoffmann, R. , Ueber Malon- anilidsäureäther, Malon- <i>p</i> -toluid- säure und Methyltrichlorchinolin	789
Meyer, Victor , Zur Constitution des Phtalylchlorids und des Anthra- chinons	817	Scherks, E. , Ueber Oxymaleinsäure	698
—, und Kreis, Hans , Ueber den Begleiter des Theertoluols	787	Schiff, Hugo , Ueber ein Conden- sationsprodukt aus Salicylaldehyd	770
Michaëls, A. und v. Soden, H. , Ueber Nitro- und Amidotriphenyl- phosphinoxid	921	Schulze, K. E. , Ueber α - und β - Methylnaphthalin	842
— und Henzken, U. , Ueber Toly- stibine	924	Spiegler, E. , Zur Kenntniss der Euxanthongruppe	807
Nahsen, R. , Ueber Dithienyl	789	—, Zur Kenntniss des Diphenyl- acetoxims	810
Nietzki, R. , u. Benckiser, Th. , Ueber die Acetylderivate aromatischer Amidosulfosäuren	707	Toennies, Paul und Staub, Adolf , Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfurbutylen	850
Niggeli, E. , Ueber das Camphoroxim	805	Tollens, B. I. Ueber einige Derivate des Formaldehyds	658
Onufrowicz, A. , Ueber die Ein- wirkung von Kupfer auf Benzo- trichlorid, Benzal- und Benzyl- chlorid	888	—, II. Einwirkung von Baryt auf Acetaldehyd (Aldehydgummi)	660
Paal, C. , Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub	909	—, III. Ueber eine einfache Art der Anstellung und Demonstration von W. Spring's Druckversuchen	662
—, Ueber die Einwirkung von Ace- tylchlorid auf Benzophenon bei Gegenwart von Zinkstaub	911	—, IV. Ueber die Schmelzpunkte der Monochloressigsäure	664
—, Ueber die Derivate des Aceto- phenonacetessigäthers	913	Weitz, Lambert , Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe	792
Paucksch, H. , Ueber Derivate der Amidoäthylbenzole	767	Widman, Oskar , Ueber die Ein- wirkung von salpetriger Säure auf die Amidooxypropyl- und die Amidopropenylbenzoesäure	722
v. Pechmann, H. , Neue Bildungs- weise der Cumarine. Synthese des Daphnetins. I.	929	Zincke, Th. , Ueber zwei isomere Phenylmethylglycole. I.	708
—, Ueber ein Condensationsprodukt der Aepfelsäure. I.	936	Berichtigungen	945
Pfordten, Otto Freiherr v. d. , Unter- suchungen über das Titan	727	Referate: Siehe umstehend.	
		Bericht über Patente von Rud. Biedermann: Siehe umstehend.	

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.		Organische Chemie.	
André, G., Ueber die Bildungswärme einiger Oxychloride und Oxybromide des Bleies	1	Albitzky, A., Untersuchung der aus der β -Dipropyläthylenmilchsäure entstehenden β -Dipropylakrylsäure	10
Baubigny, H., Bestimmung des Äquivalentgewichts des Aluminiums mittelst dessen Sulfat	6	Behrend, Robert, Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf sekundäre Aminbasen	9
Bender, C., Dichteregelmäßigkeiten normaler Salzlösungen	1	Bruyn, C. A. Lobry de, Ueber die Reaktion zwischen <i>m</i> -Dinitrobenzol und Kaliumcyanid in alkoholischen Lösungen	18
Crafts, J. M., Ueber den Gebrauch des Quecksilberthermometers mit besonderer Beziehung auf die Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten	2	—, Ueber die Wechselwirkung zwischen α - und p -Dinitrobenzol und Kaliumcyanid, und über die Trennung des α -Dinitrobenzols von seinen Isomeren	19
Debray, H., Ueber eine neue Verbindung des Rhodiums	6	—, Ueber die Ersetzung der Nitrogruppe durch ein Oxäthyl	20
Drinkwater, Nachträgliche Bemerkung zur Gegenwart von Selen in Schwefelsäure und den Einfluss desselben auf die Probe von Reinsch	5	Cazeneuve, P., Ueber die Bildung von Acetylen aus Jodoform	8
Friedel, C., Bemerkungen über Spring's Versuche bezüglich der Wirkung des Druckes auf die festen Körper	8	Chaataing, Einwirkung von Brom auf Pilocarpin	28
Gernez, D., Untersuchungen über die Erstarrungsdauer überschmolzenen Schwefels	4	Étard, A., Ueber Hydronicotin und Oxytrinicotin	26
—, Untersuchungen über die Erstarrungsdauer des überschmolzenen Schwefels	5	Girard, Aimé, Ueber die Rohrzuckerbildung in der Zuckerrübe	17
Gorgeu, Alex., Ueber die künstliche Darstellung des Spessartits oder Manganganats	7	Hantzsch, A., Die Condensationsprodukte des Acetessigäthers	12
Guntz, Neutralisation der Fluorwasserstoffsäure durch Alkalien und alkalische Erden	2	Henry, Louis, Ueber Methylendibromür	7
Habermann, J., Ueber einige basische Sulfate	5	—, Ueber biprimäres zweifach gechlortes Aethylacetat	11
Lemoine, G., Studien über die chemische Wirkung des Lichts, Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid	8	Hübner, H., Ueber substituirte Benzoesäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol	22
Lunge, G., Ueber das specifische Gewicht der Kalkmilch	6	Isambert, Dissociation des carbaminsauren Ammoniums bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner Bestandtheile	16
Maumencé, E., Ueber die Schmelzbarkeit der Salze, Nitrats	3	Kinnicutt, Leonard P. u. Palmer, George M., β -Phenyltribrompropionsäure	22
Taquet, Ch., Ueber Chromselenit. Darstellung des Biselenits	5	Klein, D., Ueber die Antimonylverbindungen der Schleimsäure und Zuckersäure	16
		Livache, Ach., Ueber die Bedingungen, welche die Oxydation der trocknenden Oele beschleunigen	11

	Seite
Lopatkin, M., Untersuchung des Reaktionsprodukts von Allyljodid und Zink auf Epichlorhydrin . . .	8
Menschutkin, N., Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether	7
Michael, Arthur, Beobachtungen bezüglich der Wirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Mais- und Weizenstärke	17
—, Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole	20
—, u. Comey, A. M., Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole	21
Plugge, P. C., Ueber das Vorkommen des Andromedotoxins in <i>Andromeda polifolia</i> L.	27
Pönder, A. G., Ueber weitere Condensationsprodukte von Ketonen und Aldehyden	22
Pröpper, M., Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und dessen Chlor-substitutionsprodukte	14
Reformatsky, S., Untersuchung des aus dem Allyldiäthylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}	9
Schatzky, Die Reaktion eines Gemisches von Allyljodid mit dem primären Isobutyljodid auf Aceton in Gegenwart von Zink	8
Schestakow, W., Die Zusammensetzung des zugleich mit dem Diälylcarbinol entstehenden Nebenprodukts	8
Smolka, Alois, Ueber Isobutylbiguanid und seine Verbindungen	15
Witz, Georges u. Franchimont, A. P. N., Ueber die Oxycellulose	18
Wurtz, Ad., Hydratation des Crotonaldehyds	11

Physiologische Chemie.

	Seite
Andeer, Justus, Ueber das Resorcipblau	28
Cyon, E. v., Zur Frage der harnstoffbildenden Funktion der Leber	28
Krukenberg, C. Fr. W., Zur Kenntnis der Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine	28
Lewuschew, S. u. Klitkowsitch, S., Zur Frage über den Einfluss alkalischer Mittel auf die Zusammensetzung der Galle . . .	27
Michailow, Wladimir, Zur Frage über die Farbstoffe des Harns und des Bluteserum	28
Willischanin, Paul, Ueber den Einfluss von grossen Wassermengen auf das Fieber	28

Analytische Chemie.

Clark, John, Ueber die Trennung von Kobalt und Nickel	30
Dryer, Charles R., Reaktion auf Zinn	31
Guyard, Antony, Notiz über die Benutzung der Borsäure und des Hämatins in der Alkalimetrie . . .	29
—, Darstellung des Reagens Salpetermolybdänsäure im Konzentrationsmaximum	30
King, Alfred J., Clerget's Methode der Zuckeranalyse durch Inversion	32
Ljubawin, N., Analyse eines Phosphorits aus dem Gouvernement Nishnynowgorod	31
Michael, Arthur, Einige zweckmässige Vorlesungsapparate für die quantitative Analyse	29
Plugge, P. C., Natriumhypobromit als Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Ammoniakharzes	30

Bericht über Patente.

	Seite
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung der Metaulfosäure des Malachitgrüns und homologer Farbstoffe durch Oxydation der bei Einwirkung tertiärer Monamine auf Benzaldehydmetaulfosäure gewonnenen Leukobasen. (D. P. 25873/1882)	84

	Seite
Blandin, C., Gewinnung von Zucker aus Zuckerrohr. (Engl. P. 1497/1882)	36
Carey, Eust., und Hurter, Ferd., Fabrikation von Natriumbisulfid. (Engl. P. 4512/1882)	33
Closson, J. B. M. P., Fabrikation von Kali und Natron. (Engl. P. 5481/1882)	32

	Seite		Seite
Davis, G. E., Destillation von Steinkohle. (Engl. P. 5717/1882) . . .	83	Mellor, Samuel, Fabrikation von Benzol, Nitrobenzol und deren Homologen. (Engl. P. 5604/1882)	84
Dupré, F. W., Auslaageapparat für in Wasser lösliche Salze. (D. P. 25018/1883)	82	Rütgers, Jul., Verfahren zur Vertilgung der Reblaus. (D. P. 25228/1883)	85
Fischer, Otto, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrüner Farbstoffe aus Trichlorbenzaldehyd. (D. P. 25827/1883)	85	Stein, Siegfried, Herstellung von Holzschenecks. (D. P. 25241/1883)	88
Lewinstein, Iwan, Farbstoffe. (Engl. P. 5692/1882)	85	Turpin, E., Explosivstoff. (Engl. P. 2189/1883)	85
Lowe, Charles, Theerfarben. (Engl. P. 5554/1882)	85	Weldon, Walter, Behandlung gemischter Lösungen von Kupferchlorid und Natriumsulfat. (Engl. P. 5607/1882)	88
Mactear, James, Verarbeitung der Sodarückstände. (Engl. P. 5545/1882)	82		



Sitzung vom 14. Januar 1884.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorstand begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1884 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das soeben begonnene Jahr ein gedeihliches sowohl für die Gesellschaft als auch für die einzelnen Mitglieder derselben werden möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann berichtet, dass sämtliche in der General-Versammlung gewählte Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl angenommen haben, so dass der Vorstand 1884 in folgender Weise zusammengesetzt sei:

Vorstand für 1884.

Präsident:

E. Erlenmeyer.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann.	H. Landolt.
L. v. Babo.	A. Lieben.

Schriftführer:

A. Pinner.	F. Tiemann.
------------	-------------

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell.	O. Döbner.
------------	------------

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	H. Hübner.
A. Bannow.	R. Schmitt.
A. Geyger.	B. Tollens.
H. Wichelhaus.	W. v. Miller.
C. A. Martius.	W. Königs.
C. Scheibler.	Aug. Clemm.
E. Salkowski.	G. Lunge.
C. Liebermann.	A. Ladenburg.

Hr. F. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 21. December 1883.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Morris Löb, Hegelplatz 2, Berlin;	
Richard Krüger,	} Breslau, chem. Laboratorium der Universität;
Gustav Gottwald,	
Georg Schüchner,	
Emil Courrant,	
Alfred Gallinek,	
Paul Guckel,	
Hermann Schmidt, Cincinnati;	
Dr. Otto Schott, Jena;	
Paul Fritsch,	} chem. Laborator. der Univers. München;
Paul Schillow,	
Wilhelm Hess,	
Dr. Karl Galle,	
Adolf Feer,	
Max König,	
Carl Dünschmann,	
E. Babilon,	} St. Denis près Paris;
C. Daboust,	
Dr. med. B. Luchsinger, Professor, Bern;	
August Blank,	} chem. Laborator. d. K. Industrie- schule, Nürnberg.
Heinrich Laubmann,	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die
Herren:

Dr. Gross, Physik. Inst. des Prof. Dr. v. Helmholtz,
Berlin (durch Th. Weyl und Ferd. Tiemann);
Dr. N. F. Merril, 15. Beinfeldstreet, Salem, Mass. (durch
Ferd. Tiemann und E. Drechsel);

- Ruthenberg, Chemiker, Görlitz (durch Ferd. Tiemann und Th. Schuchardt);
- Balduin von Mautz, stud. chem., Wiesbaden (durch R. Fresenius und H. Fresenius);
- Dr. Alfred Page, 2. St. Michaels Terrace Cotham, Bristol (durch L. Meyer und K. Seubert);
- Karl Fragner, Magister pharm., Prag (durch B. Brauner und Ferd. Tiemann);
- Dr. S. K. Crow, 47. Westbourne Park Villas, London
- Dr. J. C. Cross, M. A. 49. Talgarth Road, West Kensington, London
- Charles Hulke, B. A. of Wellington, Neu-Zealand
- (durch V. R. Hodgkinson und Ferd. Tiemann);
- Dr. Gustav Schiboye, Direktor der Cellulosefabrik Skien [Norwegen] (durch Ferd. Tiemann und L. Medicus);
- Adolf Huhn,
- Max Philip,
- Alexander Zega,
- Christof Riess,
- chem. Laboratorium der Universität Zürich (durch V. Merz und A. Weber);
- Hans Realf Ottesen, Theodorstr. 12 Hannover
- Arthur Werke, technische Hochschule (durch Gerhard Lösekann und Th. Meyer);
- Otto Putensen, Lavestrasse 59
- Oskar Knovenagel, Heinrichstr. 42
- F. Margottel, Professor, Dijon (durch H. Gall und G. de Bechi);
- Paul Krüger, Georgenstr. 35, Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
- Ed. Nordmann, Kreuzbergstr. 76 I.
- Dr. Christian Meyer, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (durch M. Mandt und G. Dietrich);
- Nelson W. Perry, M. E., Auburnstreet, Cincinnati (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);
- Carl Stohr,
- Ernst Dürkopf,
- chem. Inst. der Univers. Kiel (durch A. Ladenburg u. Ferd. Tiemann);
- Dr. W. Müller-Erzbach, Werderstrasse 14, Bremen (durch F. Rüdorff und G. v. Knorre);
- Dr. Fr. Schütt,
- O. Hölz,
- R. Schmitt,
- A. Speth,
- Ph. Wagner,
- G. Stammler,
- chemisches Laboratorium der techn. Hochschule Darmstadt (durch W. Ständel und R. Ihle);

Howard F. Chapell, Georgenstr. 34/36, Berlin (durch D. Stern und S. Gabriel);

Alexey Faworsky, } Chem. Univers.-Laborat.
Wassily Lawrow, } St. Petersburg (durch
Wintscheslaw Tistschenno, } Iwan Bogomeletz und
Michael Lwow);

Aug. Kaeswurm, Herzog-Spitalstr. 10 III } München (durch
Waldfried Engel, Prannerstr. 16 II } W. Königs und
H. v. Pechmann);

Alex. Ehrenberg, Assistent, Tübingen (durch G. Hübner und E. Salkowski);

Fr. Jödicke, }
Lorenz Kohler, } Chem. Laborator. der Universität
Carl Schneider, } Erlangen (durch Emil Fischer
Thomas A. Lawson, } und H. Reisenegger);
Leonhard Lederer, }
Dr. Carl Bülow,

A. Ehrhardt, Basel (durch R. Gnehm und K. Kussmaul).

John Henry Smitt, Ponk. Leveso, Milani (durch G. Lunge und K. Heumann);

Dr. A. Meyer, Apotheker, Kurstr. 34/35, Berlin (durch E. Schmitt und G. Baumert);

Ed. Jensch, Fehrbellinerstr. 50 III } Berlin (durch R. Fin-
A. Bistrzycki, Sophienstr. 19 II } kener und C. Baer-
wald);

Arnold Peter, Laborat. des Polytechnik., Zürich (durch L. Meyer und H. Kreis);

Dr. C. Istrati, 147 Boulevard St. Michel, Paris (durch Ad. Fauconnier und C. A. Lobry de Bruyn);

Heinrich Immendorf, Wielstrasse I, Poppelsdorf b. Bonn, (durch O. Wallach und R. Anschütz);

E. Falk, Linienstr. 59, } Berlin (durch E. Bornemann
H. Hecht, Taubenstr. 17, } und J. Biedermann);

Ivar Hynén, Provisor, Chem. Institut Poppelsdorf (durch O. Wallach und R. Anschütz);

Dr. J. Brand, Assistent, München (durch W. v. Miller und A. Lipp);

Adolf Lang, }
Carl Friedrich Claus, } München (durch A. Lipp und
Ulrich Paetow, } J. Plöchl);
Johann Spady,

K. Albrecht, Heiderentergasse 6 und 7, Berlin C. (durch Ferd. Tiemann und W. Will);

Dr. Emil Dreisch, Docent, Poppelsdorf (durch U. Kreuzler und Ferd. Tiemann);

Dr. G. Puliti, Modena (durch R. Schiff und A. Pinner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Technisch-chemisches Jahrbuch 1882—1883. Herausg. von Rud. Biedermann. 5. Jahrg. Berlin 1884.
406. Monselise, Giulio. Intorno al caratteri fisico-chimici di alcune terre argillose o mattoni della provincia di Mantova. Milano 1880.
476. —. L'ambra primaticcia o sorgo zuccherino del Minnesota. Mantova 1883.
1541. —. Ricerche chimico-tossicologiche istitute sovra alcuni campioni di mais. Mantova 1881.
1542. American institute of mining engineers. 8 Sep.-Abdr.
1536. Kalekhoff, Franz A. Ueber Harnstoffderivate und Anhydroverbindungen der Amidophenole. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1537. Boossneck, Paul. Zur Kenntniss der α -Naphthoësäure: das α -Naph-toylcyanid und seine Umwandlungen. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1538. Spalteholz, Walter. Zur Kenntniss der Chinolinfarbstoffe. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1539. Rempel, Rudolf. Derivate der Korksäure. Inaug.-Diss. (Zürich) Stuttgart 1883.
1540. Warder, Robt. B. Influence of time in fertilizer analyses. — Speed of dissociation of brass. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 21. December 1883.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, Eug. Sell, F. Tiemann.

1. Einem Antrage des Ehrenmitgliedes der Gesellschaft, Hrn. H. Kopp in Heidelberg entsprechend, beschliesst der Vorstand, dem abschliessenden Bericht über die Errichtung des Liebig-Denkmal's in München eine Abbildung dieses Denkmal's im Lichtdruck beizugeben.

2. Die Auflage der Berichte soll im Jahre 1884 auf 3300 Exemplare erhöht werden.

3. Um das Binden eines Jahrgangs der Berichte in drei Bänden zu erleichtern, soll der Referatentheil der Berichte vom Jahrgang 1884 an, zusammen mit den Patentberichten, besonders paginirt werden.

4. Die den einzelnen Heften der Berichte beigegebenen Inhaltsverzeichnisse, welche einem Beschluss der Publications-Commission vom 19. December 1883 zufolge in Zukunft nach der alphabetischen Aufeinanderfolge der Autorennamen zu ordnen sind, sollen vom Jahrgang 1884 der Berichte an, ebenso wie die am Schluss der Hefte auf Rechnung der Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft zu publicirenden Annoncen auf weissem Papier abgedruckt und demgemäss hinfort nur die Umschläge der einzelnen Hefte aus farbigem Papier hergestellt werden.

5. Die Autoren- und Sachregister der Patente sollen in Zukunft mit dem Hauptregister eines jeden Jahrgangs der Berichte vereinigt werden.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

1. M. Ballo: Ein Beitrag zur Pflanzenchemie.

[Vorgetr. in der ungarischen Akad. d. Wissenschaften am 10. December 1883.]
(Eingegangen am 21. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

In diesen Berichten (XV, 3003) habe ich gezeigt, dass Kohlensäureanhydrid sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbindet und dann in allen Kohlensäurelösungen, natürlichen und künstlichen, Kohlensäurehydrat als solches enthalten ist. Dies ist demnach die Form, in welcher Kohlensäure in der Pflanze zur Assimilation gelangt.

Kolbe und Schmidt (Ann. Chem. Pharm. 119, 251) haben zuerst beobachtet, dass feuchte Kohlensäure durch Kalium zu Ameisensäurem Kalium reducirt wird. Dieser Process wird nun vielleicht richtiger durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Zufolge dieser Reaktion nimmt man an, dass das erste Reduktionsprodukt in der Pflanze die Ameisensäure, oder gar der Aldehyd derselben H_2CO sei.

Da nun die Kohlensäure der Pflanze nicht allein in der Form des Hydrats geboten wird, sondern auch in jener der doppelkohlensauren Salze im Wasser gelöst, so war zunächst das Verhalten der letzteren zu Reduktionsmitteln für mich von Interesse.

Ich fand alsbald, dass das Magnesium, welchem besonders im platinirten Zustande (vgl. diese Berichte XVI, 694) ziemlich stark reducirende Eigenschaften zukommen, Kohlensäure zu Ameisensäure zu reduciren nicht vermag. Das platinirte Magnesium vermag Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, es reducirt Nitrobenzol zu Anilin, Nitronaphtalin zu Naphtylamin, Ferricyankalium zu Ferrocyankalium. Auf Nitrile scheint es ohne Einwirkung zu sein. Nachträglich bemerke ich, dass die Zersetzung des Platinchlorids durch Magnesium schon von Hrn. Koninek im Jahre 1881, nach einem mir gütigst vom Verfasser zugeschickten Separatabdruck aus der »Revue universelle des Mines etc.« zur quantitativen Bestimmung des Kaliums im Kaliumplatinchlorid benutzt, Veranlassung zur Beobachtung der Wasserzersetzung gab. Gewiss war hieran das überschüssige Magnesium und das abgeschiedene Platin Schuld.

Zur Reduktion der Kohlensäure und ihrer sauren Salze bedarf man eines energischeren Reduktionsmittels. Als solches erwies sich Natriumamalgam, welches sowohl in den Lösungen des Kalium- und Natrium-, als auch des Calciumbicarbonates Ameisensäure erzeugte. Die verhältnissmässig grösste, zur Analyse vollkommen hinreichende Menge an Ameisensäure wurde aus dem Kalksalze erhalten, also aus jenem Salze der Kohlensäure, welches ein nie fehlender Bestandtheil der Bodenwässer ist. Das Calciumbicarbonat wurde erhalten, indem zu frisch gefültem, durch Decantation gewaschenem Calciumcarbonat Kohlensäure geleitet wurde, bis sich eine hinlängliche Menge des Salzes gelöst hatte. Die Bildung des ameisensauren Salzes aus dem kohlensauren erfolgt nach der Gleichung:



Das »erste, sichtbare Produkt« der Kohlensäureassimilation im Chlorophyll ist bekanntlich die Stärke und es gibt Chemiker, die eine direkte Bildung eines Kohlenhydrates aus dem ersten Reduktionsprodukt der Kohlensäure für möglich halten (Baeyer, diese Berichte III, 66). Aber schon Liebig hat die Idee ausgesprochen, dass die Pflanze aus Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure und Salzen zunächst einfachere organische Verbindungen, die Säuren etc., und aus diesen erst die complicirteren stufenweise aufbaue. In dieser Ueberzeugung hat Kolbe seiner Zeit bekanntlich alle organischen Verbindungen als Derivate der Kohlensäure auffassen wollen.

Wenn man bedenkt, dass in der Pflanze auch solche hoch zusammengesetzte Körper (Proteïnsubstanzen, Fette etc.) vorkommen,

welche ohne das Zuthun des Chlorophylls gebildet zu werden scheinen, und Erfahrungen im Laboratorium die verhältnissmässig leichte Bildung einfacherer organischer Verbindungen aus unorganischen nachweisen — scheint es mir nicht zu verfrüht sich jener Prozesse der synthetischen Chemie zu erinnern, welche möglicherweise auch von der Pflanze zur Bildung ihrer Bestandtheile benutzt werden können.

Die in den unreifen Trauben von Erlenmeyer (Zeitschr. für Chem. 1866, 639) und in den Blättern des wilden Weines von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 161, 229) aufgefundene Glycolsäure sowohl, als auch die ganz allgemein verbreitete Weinsäure sind durch Reduktion der Oxalsäure erhalten worden, erstere von Crommydis (Bull. soc. chim. 27, 3), letztere von Debus (Ann. Chem. Pharm. 166, 124). Die Weinsäure hingegen ist nach Versuchen von Liebig, Dessaignes, Harnemann u. A. ein Oxydationsprodukt der meisten Kohlenhydrate und dürfte demnach umgekehrt durch Reduktion zur Bildung dieser Letzteren viel geeigneter sein als die Kohlensäure selbst.

Dasselbe liesse sich von allen übrigen Oxydationsprodukten der in der Pflanze vorkommenden organischen Substanzen behaupten. Je gemässiger die Oxydation, um so complicirter und der ursprünglichen Substanz näher verwandt ist das Produkt; bei genügend energischer Oxydation hingegen erhalten wir jene ursprünglichen Substanzen, aus welchen die Pflanze sich nährt. Je öfter ein Oxydationsprodukt auftritt, eine um so bedeutendere Rolle dürfte es beim entgegengesetzten Process, der Reduktion, spielen. Und gerade die im Pflanzenorganismus vorkommenden Säuren sind die am allgemeinsten auftretenden Oxydationsprodukte der chemischen Bestandtheile der Pflanze.

So wie in der Retorte des Chemikers ein Theil der auf einander einwirkenden Substanzen der Reaktion sich zu entziehen, oder zu Zwischenprodukten umgesetzt aufzutreten vermag, ebenso geschieht dies in der Pflanze normal, je nach der Art derselben in verschiedenem Maasse, ganz allgemein aber dann, wenn die weitere Aufarbeitung derselben (z. B. in Folge von Lichtmangel) unterbrochen wird. Es ist, als wenn die Natur einen Fingerzeig geben wollte über die Art der von ihr im Pflanzenleben angewandten Synthesen.

Der hier angedeutete Ideengang liess es sofort als wahrscheinlich erscheinen, dass der Oxalsäure eine viel grössere Bedeutung im Pflanzenorganismus zukommt, als ihr von den Pflanzenphysiologen eingeräumt wird. Allein zugegeben, dass ein Theil der Oxalsäure die ihr angewiesene Arbeit: Zersetzung des schwefelsauren Kalkes, erfüllt, so muss doch der bei weitem grösste Theil derselben als Rohmaterial zur Erzeugung der Glycol- und Weinsäure, resp. der Aepfel- und Bernsteinsäure u. s. w. dienen.

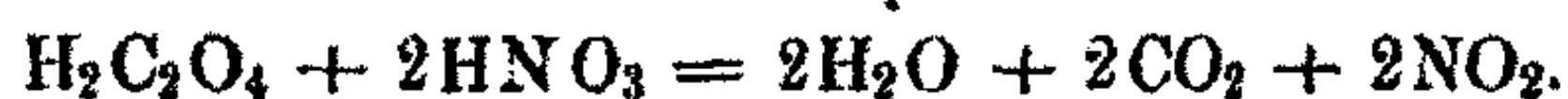
Es war demnach von grosser Bedeutung die Umwandlung des ersten Reduktionsproduktes der Kohlensäure, der Ameisensäure, in Oxalsäure künstlich durchzuführen. Wohl finde ich die Angabe, dass gewisse ameisensauren Salze beim Glühen sich unter Wasserstoffverlust in oxalsaure Salze umsetzen (Merz und Weith, diese Ber. XV, 1507). Allein ein derartiger Process kann in der lebenden Pflanze unmöglich angenommen werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich endlich, dass diese Umwandlung in der Pflanze wahrscheinlich die Salpetersäure besorgt. Die Salpetersäure oxydirt nämlich beim Erwärmen energisch die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser und wird hierbei selbst zu Stickoxyd reducirt:



allein zu Beginn dieser Reaktion entsteht auch viel Oxalsäure. Unterbricht man nämlich die Reaktion, nachdem die Entwicklung der braunen Dämpfe begonnen, durch Eingiessen von kaltem Wasser, so kann in der Flüssigkeit auf bekannte Weise Oxalsäure nachgewiesen werden. Der erhaltene oxalsaure Kalk enthielt bei 208° getrocknet 31.16 pCt. Calcium (Theorie 31,25 pCt.). Die Bildung der Oxalsäure erfolgt nach der Gleichung:



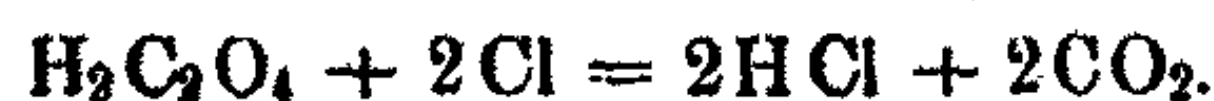
Bei höherer Temperatur und in Gegenwart überschüssiger Säure wird auch die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, die Salpetersäure aber selbst zu Untersalpetersäure reducirt:



Auch das Chlor oxydirt bekanntlich die Ameisensäure:



dieselbe Wirkung übt das Chlor auch auf die Oxalsäure aus, indem man z. B. Oxalsäure mit Chlorwasser erwärmt:

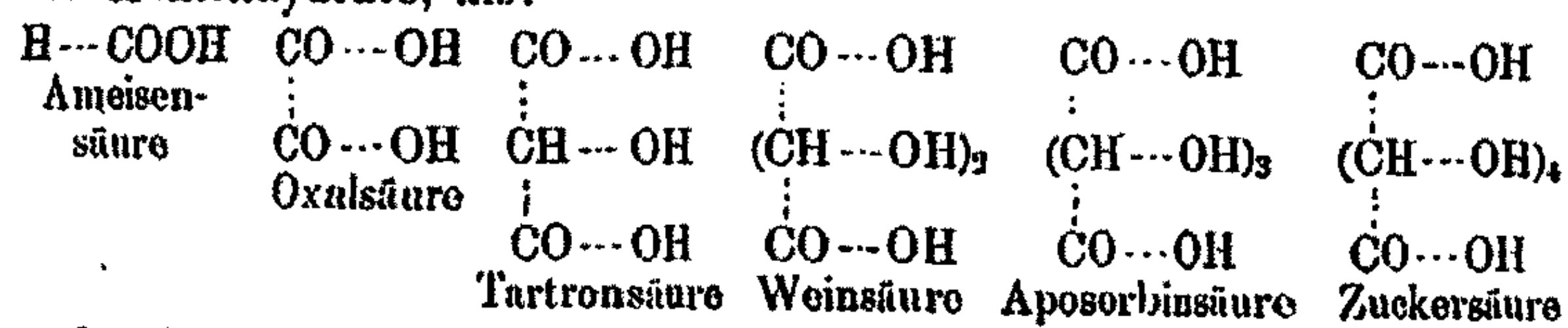


Ich glaube hiermit einen Grund dafür gefunden zu haben, warum der Pflanze die Stickstoffnahrung in Form von Salpetersäure geboten werden muss. Im lebenden Organismus wird wohl ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak, ein anderer wahrscheinlich zur salpetrigen Säure reducirt. Ersteres giebt dann Veranlassung zur Bildung von Ammoniakderivaten, die letztere zur Bildung alkoholartiger Verbindungen aus den amidartigen. Der grösste Theil, wie gesagt, wird zu Stickstoffoxyd reducirt und aus diesem durch Sauerstoff und Wasser wieder Salpetersäure regenerirt; so kommt es, dass verhältnissmässig wenig Salpetersäure Veranlassung zur Bildung von viel Oxalsäure werden kann, welche wieder als Ausgangspunkt der oben angedeuteten Reduktionsprocesse zu betrachten ist.

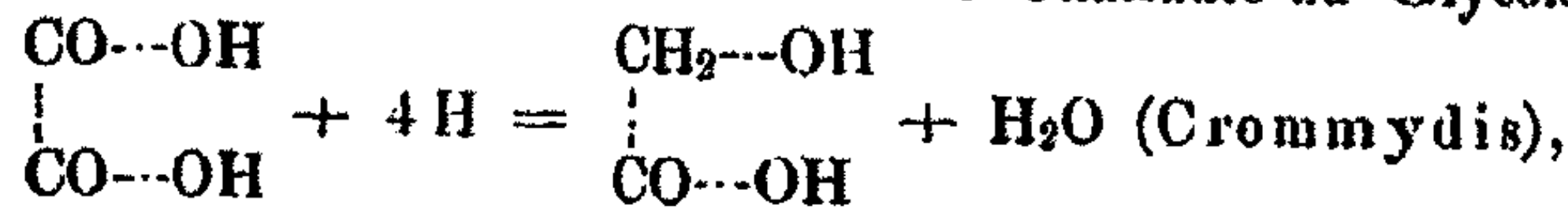
Wenn man sich daran erinnert, dass die üppige Entwicklung vieler Pflanzen an gewisse organische Substanzen im Boden gebunden

ist (z. B. die der Haideerdepflanzen, Azaleen, Rhododendron etc.), dass im allgemeinen ein rasches Wachstum — wie das ein jeder Gärtner weiss — von der genügend hohen Temperatur des Bodens sowohl, als auch dem Gehalte desselben an organischen (kohlenstoffliefernden) und unorganischen Nahrungstoffen abhängt; wenn man sich ferner daran erinnert, dass gewisse Säuren im Frühlingssaft auftreten und mit dem Fortschreiten der Reife abnehmen oder ganz verschwinden, dass gewisse Pflanzen sich nur vom Saft anderer Pflanzen zu ernähren vermögen — so kann man sich unmöglich der Vermuthung erwehren, dass der Wurzel, ausser den ihr sonst zugeschriebenen auch die Aufgabe zufällt: die unorganischen Nahrungstoffe in einfachere organische umzuwandeln. Dies geschieht zunächst durch Reduktion. Wenn man das Chlorophyll als eine Art Thermosäule betrachten will, welche die Wärme- und Lichtstrahlen in galvanischen Strom und diesen sofort in chemische Arbeit: zur Zersetzung des Wassers umzusetzen vermag, so wird als Reduktionsmittel theils der so frei werdende Wasserstoff, theils die durch Reduktion der Kohlensäure entstandene Ameisensäure, vielleicht auch der aus letzterer durch weitere Reduktion entstandene Aldehyd derselben zu betrachten sein.

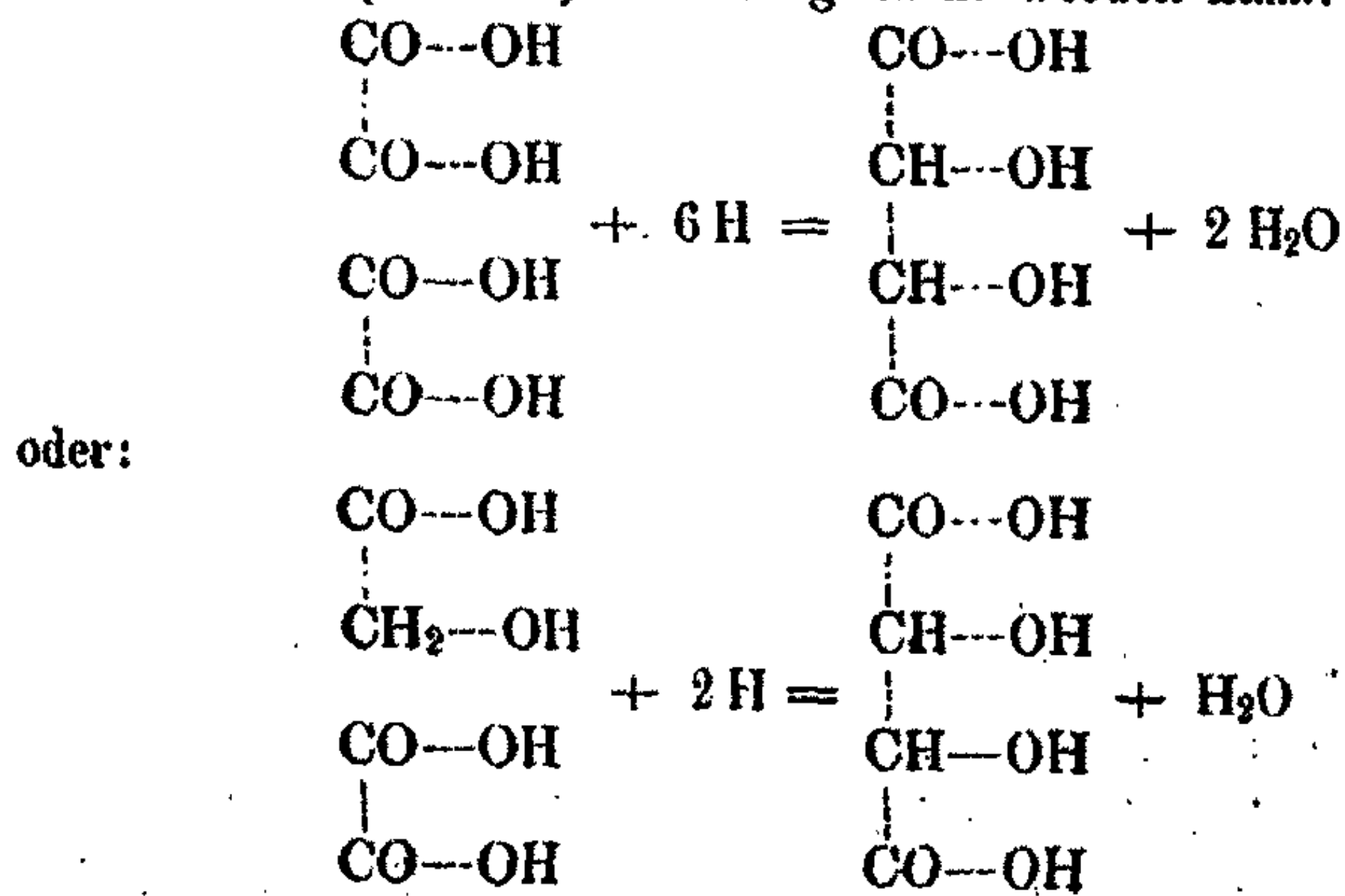
Betrachtet man die Zusammensetzung einiger Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate, als:



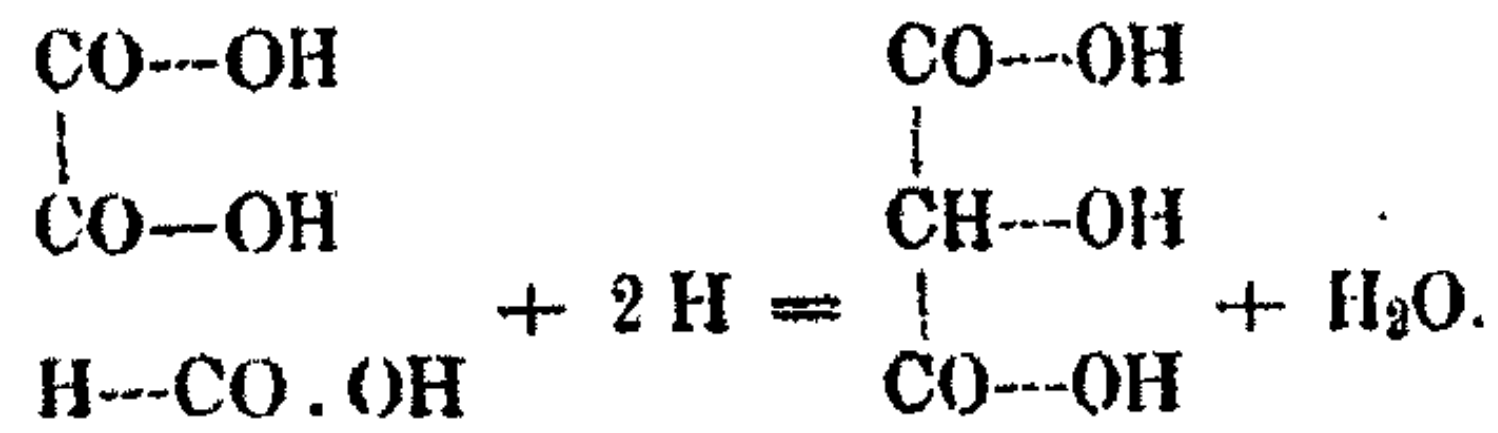
und erinnert man sich der Reduktion der Oxalsäure zu Glycolsäure:



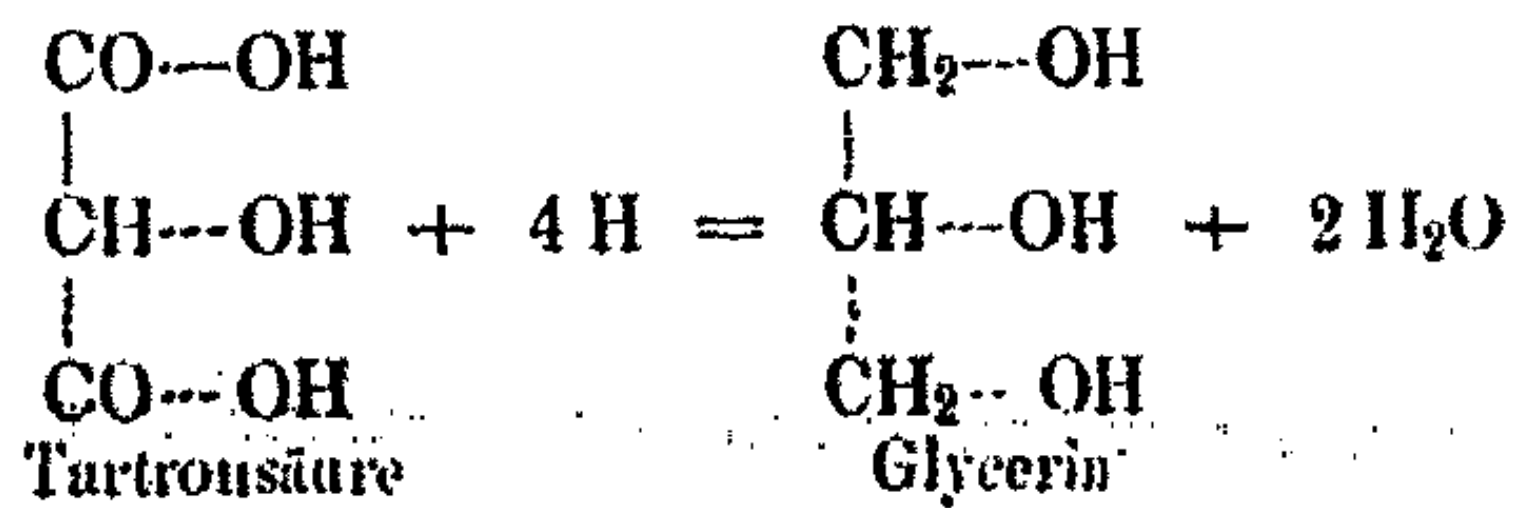
so erscheint es nicht unmöglich, dass die Reduktion der Oxalsäure zu Weinsäure (Debus) auch so gedacht werden kann:



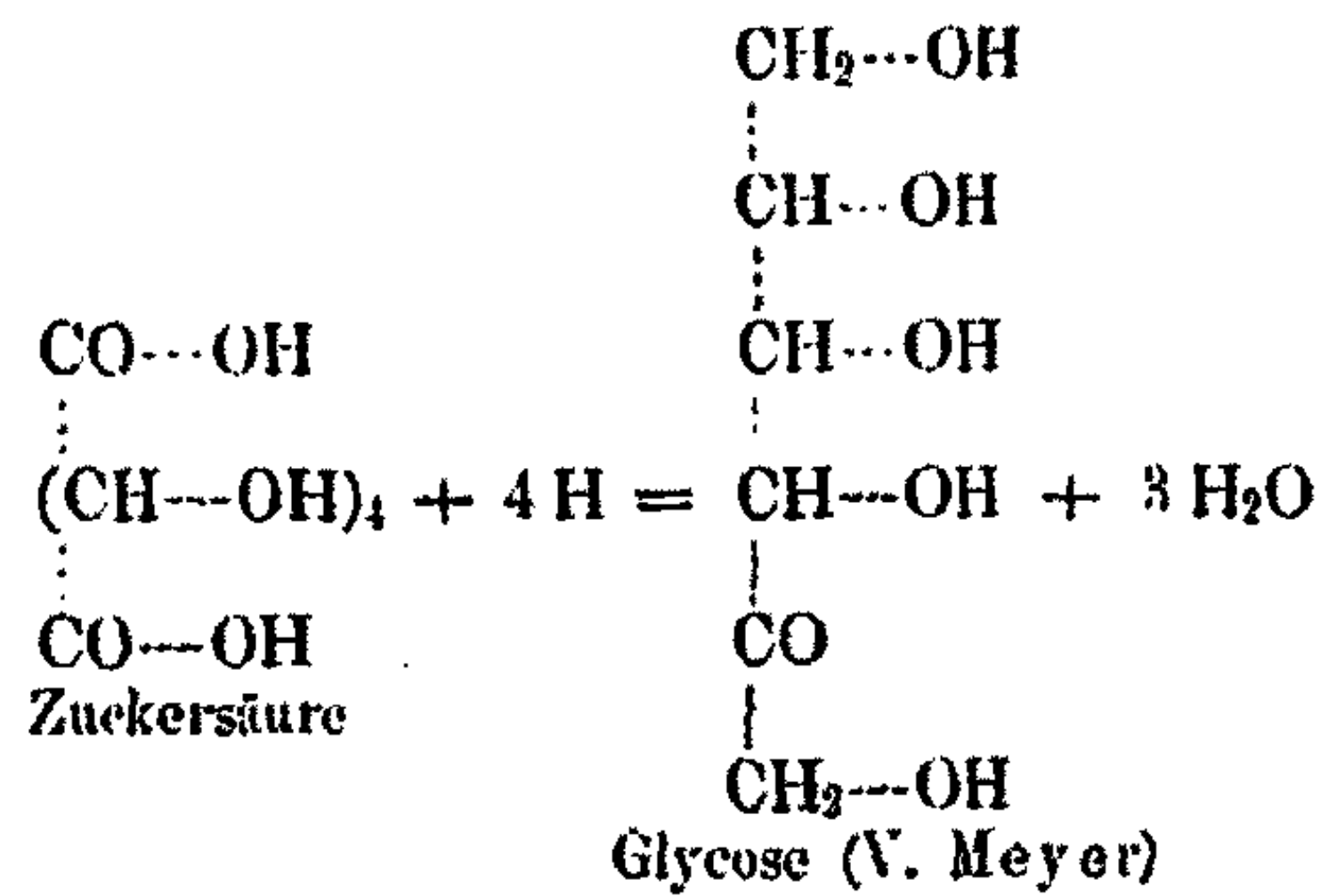
Die Bildung der Säuren mit ungerader Anzahl CH-OH-Gruppe kann unter Mitwirkung der Ameisensäure geschehen:



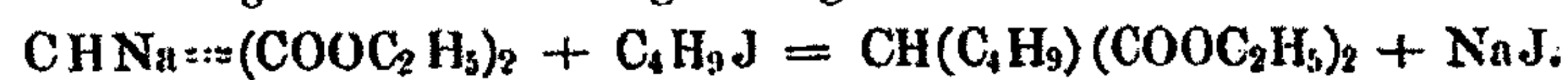
Durch weitere Reduktion der Carboxyle können schliesslich Alkohole entstehen:



oder:



Die Rolle der Salze im pflanzlichen und thierischen Organismus ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben; möglich, dass sie in Folgendem besteht. Die synthetische Chemie lässt allgemein Derivate mit negativen auf solche mit positiven Radikalen einwirken, um complicirter zusammengesetzte Verbindungen zu gewinnen z. B:

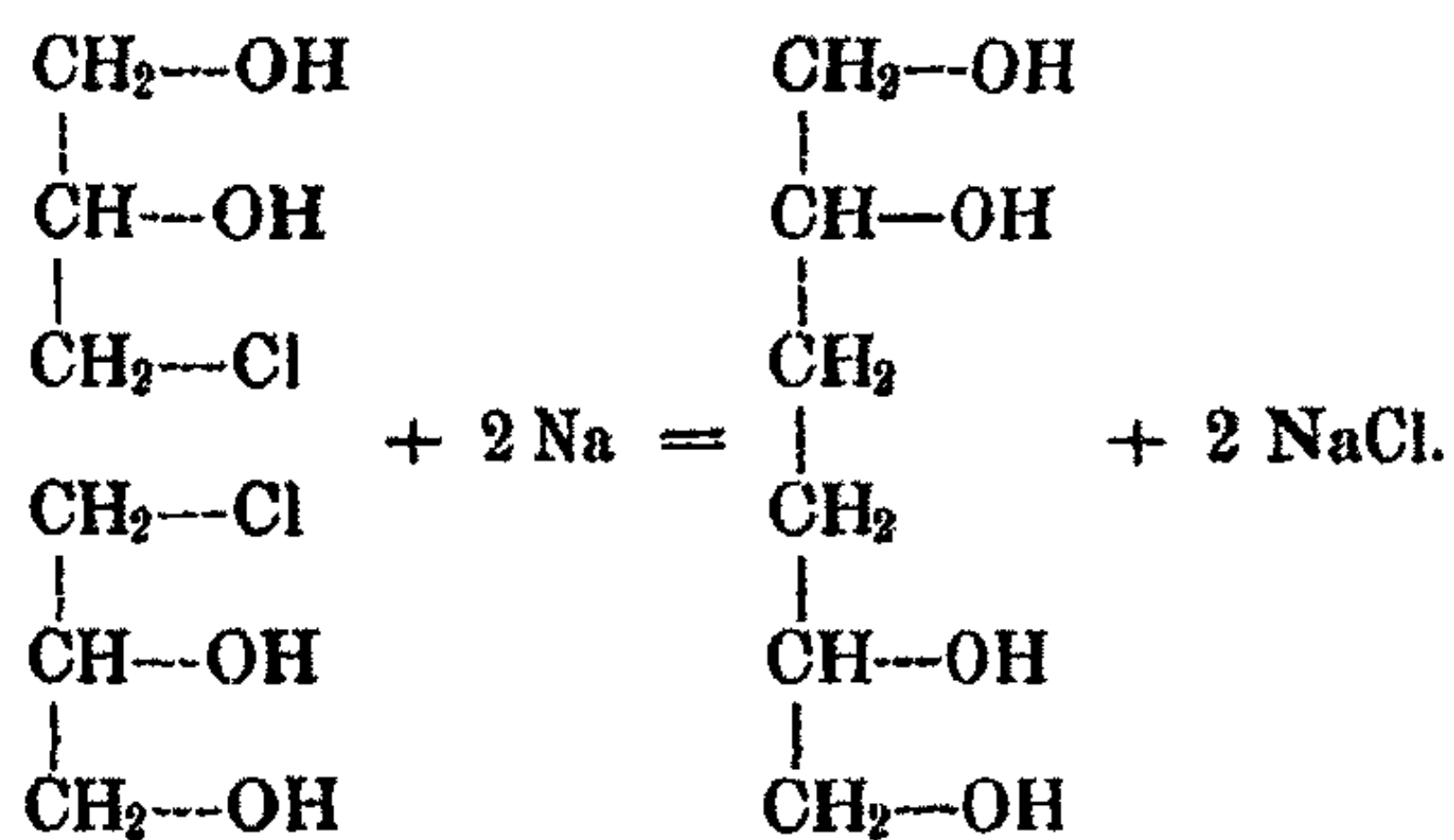


Da man an lebenden Pflanzen elektrische Ströme unzweifelhaft beobachtet, so ist, wie oben bemerkt, das Vorhandensein solcher, welche sofort in chemische Arbeit umgesetzt werden, durchaus nicht unmöglich. Diese Arbeit kann aber nicht blos in der Zersetzung des Wassers, sondern auch in der Zersetzung der Salze bestehen. Die Zersetzungsprodukte des Salzes können aber am negativen Pole die Bildung von Metallderivaten, am positiven Pole eine solche von Derivaten mit negativen Radikalen (unter eventueller Sauerstoffabspaltung) veranlassen. Am anderen Orte geben diese Derivate, auf einander einwirkend, eine complicirter zusammengesetzte Substanz, und das Salz wird zurückgebildet, um auf's Neue dieselben Prozesse zu

veranlassen. Dies erklärt, warum die Menge der unorganischen Salze verhältnissmässig gering sein kann.

Es ist nur zu bedauern, dass während wir den Schwefelsäurerest $\text{SO}_2\text{---OH}'$ enthaltende Derivate in grosser Anzahl kennen und wissen, dass dieselben sich auf oben angedeutete Weise den Metallderivaten gegenüber verhalten — solche mit den Phosphorsäureresten $(\text{PO}[\text{OH}]_2)'$, $(\text{PO---OH})''$, vielleicht mit Ausnahme der von Michaelis (Ann. Chem. Pharm. 181, 303) dargestellten phosphoryligen Säure und der Phosphorylsäure, noch ganz und gar unbekannt sind. Und doch dürfte gerade das Studium dieser Körper von entscheidendem Einflusse auf die Pflanzenchemie werden; dies unterliegt im Anbetracht der hohen Wichtigkeit der phosphorsauren Salze im Pflanzenleben keinem Zweifel.

Durch Einwirkung von Natrium auf in wasserfreiem Aether gelöstes Chlorhydrin erhielt ich einen, mit dem in der Natur vorkommenden Erythrit homologen Hexylalkohol $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$, welchen ich vorläufig Glycerythrin nennen möchte, als einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, dicken, gelblichen, etwas bitter schmeckenden Syrup, nach der Gleichung:



Indem ich die nähere Beschreibung dieses neuen Alkohols für eine andere Gelegenheit vorbehalte, will ich nur noch bemerken, dass in der Pflanze ausser den angeführten Processen auch Condensationen unter Wasseraustritt und die Bildung polymerer Körper eine grosse Rolle spielen. Auf die erstere Art der Bildung neuer Körper im Pflanzenorganismus hat schon Baeyer (l. c.) aufmerksam gemacht; zur Bildung polymerer Körper sind bekanntlich die Aldehyde am meisten disponirt und erinnere ich hierbei vor allem an Butlerow's Trioxymethylen und Methylenitan und Renard's polymeres Trioxymethylen, als an solche Körper, welche in vielen Beziehungen den Zuckerarten ähnliche Eigenschaften aufweisen.

2. M. Kutscheroff: Ueber die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze.

(Eingegangen am 25. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Die von mir in Bd. XIV, 1540 dieser Berichte beschriebene Methode der Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe, welche durch dreifache Bindung charakterisirt sind, beruhte auf der Einwirkung von Bromquecksilber. Weitere Versuche haben, wie es auch nicht anders zu erwarten stand, gezeigt, dass nicht nur das Bromquecksilber allein, sondern auch alle Salze des Quecksilberoxyds in grösserem oder geringerem Maasse die Fähigkeit besitzen, vermöge welcher jene Kohlenwasserstoffe unter ihrem Einflusse die Elemente des Wassers fixiren; endlich ist durch dieselben Versuche auch der eigentliche chemische Vorgang oder Mechanismus jener Reaktion genügend klar gelegt.

Zunächst habe ich die Einwirkung des Allylens auf die Haloïd-, schwefelsauren- und essigsäuren Salze des Quecksilbers eingehender untersucht.

Leitet man Allylen bei gewöhnlicher Temperatur in eine Sublimatlösung, so wird letztere sofort getrübt und nach einiger Zeit bildet sich ein reichlicher, weisser, fein krystallinischer, in der Ruhe sich sehr dicht absetzender Niederschlag. Dabei wird Salzsäure frei, was leicht durch Lackmuspapier bei der ersten Gasblase nachgewiesen werden kann, nachdem die an und für sich saure Lösung vorher mit Quecksilberoxyd neutralisirt worden war, eine Thatsache, welche durch weiter unten folgende Analysen sowohl des Niederschlages als auch des Filtrates davon auf zweifellose Weise bewiesen wird. Eine vollständige Analyse des mit Alkohol zur Entfernung überschüssigen Sublimats gewaschenen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages ergab Zahlen, welche zur Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4$ führten.

I. 0.3076 g Substanz gaben 0.2742 g HgS und 0.1726 g AgCl.

II. 0.3074 g Substanz gaben 0.2759 g HgS und 0.1722 g AgCl.

III. 0.5934 g Substanz gaben mit CaO und PbCrO₄ verbrannt 0.4586 gr metall. Quecksilber.

IV. 0.7217 g Substanz mit PbCrO₄ verbrannt lieferten 0.1310 g CO₂ und 0.0400 g H₂O.

V. 0.7459 g Substanz gaben ebenso: 0.1331 g CO₂ und 0.0450 g H₂O.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Hg	76.85	77.36	77.28	—	—	77.87 pCt.
Cl ¹⁾	13.88	13.86	—	—	—	13.82 »
C	—	—	—	4.94	4.87	4.67 »
H	—	—	—	0.61	0.66	0.52 »

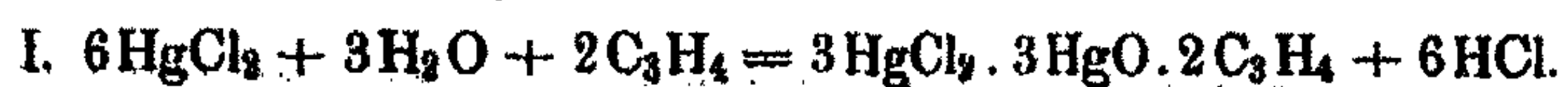
Die Richtigkeit obiger Formel wird noch durch folgende Controlanalyse bestätigt, welche behufs Bestimmung der während der Reaction frei werdenden Salzsäure angestellt wurde. Eine Lösung von 1.9178 g Sublimat gab beim Schütteln mit Allylen einen Niederschlag, welcher nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen 1.5400 g wog; sein Quecksilbergehalt, nach der Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4$ berechnet, zeigt, dass ein Theil des angewandten Sublimats und zwar 0.2929 g nicht an der Reaction Theil genommen, dass mithin nur 1.6249 g desselben zur Bildung des Niederschlages verwandt worden sind; mit diesem Resultat stehen auch die durch direkte Bestimmung des Quecksilbergehalts im Filtrate erhaltenen Zahlen in Uebereinstimmung, und zwar: erhalten wurden 0.2529 g Schwefelquecksilber, welche 0.2954 g Sublimat oder 15.40 pCt. der im Ganzen angewandten Menge desselben entsprechen, während sich theoretisch 15.27 pCt. berechnen. Ist ferner die Formel richtig, so muss sich der Chlorgehalt der in Reaction getretenen Sublimatmenge (welche im Filtrat gemäss einer Bestimmung des Quecksilbers 0.4251 g beträgt) zu gleichen Theilen auf den Niederschlag und das Filtrat vertheilen d. h. zu je 50 pCt.; diese Voraussetzung wurde auch durch die direkte Chlorbestimmung im Filtrate bestätigt, denn es fanden sich darin 0.2885 Cl entsprechend 1.1662 g AgCl. Zieht man davon 0.0774 g Cl ab als die der Menge Sublimat zugehörenden, welches nicht an der Reaction Theil genommen hat, so erhält man 0.2111 g oder 49.66 pCt. Cl, welche jener Quantität Sublimat entsprechen, auf dessen Rechnung der Niederschlag entstanden ist. Die Differenz von der theoretischen Procentzahl lässt sich genügend durch die der Methode eigenthümlichen Fehlerquellen erklären.

¹⁾ Das Chlor wurde folgendermassen bestimmt: Das Quecksilber wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, das Filtrat so lange abgedampft, bis es geruchlos geworden und darauf mit einer ammoniakalischen Silberlösung im Ueberschusse behandelt. Das von dem hierbei gebildeten grösstentheils aus Schwefelsilber bestehenden schwarzen Niederschlage getrennte Filtrat gab auf Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber, welches in den Fällungen, wo es schmutzig gelblichgrau niederfiel, durch nochmalige Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung und dann Salpetersäure gereinigt wurde.

Der Ueberschuss des Chlors im Filtrate über die Menge, mit welcher es schon an und für sich mit Quecksilber verbunden ist, muss offenbar der Salzsäure und zwar der freien zugeschrieben werden, da ausser ihr kein anderer Körper vorhanden ist, welcher sie zu binden im Stande wäre.

Der Niederschlag ist vollständig unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in Salzsäure, Essigsäure u. a., indem sich durch Zersetzung desselben einestheils das entsprechende Quecksilbersalz, andertheils Aceton bilden.

Der ganze Process der Hydratation des Allylens unter dem Einflusse des Sublimats lässt sich demnach in zwei Phasen und zwar in folgenden zwei Gleichungen ausdrücken:



Diese zwei Reaktionen können je nach Umständen, zu deren Besprechung ich jetzt übergehe, entweder getrennt von einander oder gleichzeitig vor sich gehen. Ich bemerke nur im Voraus, dass die Absorption des Allylens durch die Flüssigkeit lange nicht vollständig ist, sondern dass ein grosser Theil desselben unverändert entweicht, in Folge dessen ich es auch stets vorgezogen habe die Reaktion in einem geschlossenen Kolben auszuführen, dessen Gasableitungsrohr durch eine Kautschukverbindung mit dem Hahn eines Gasometers verbunden war, in welchem das Gas entweder über Quecksilber oder wenn grosse Mengen nöthig waren über einer gesättigten Kochsalzlösung aufgefangen wurde. Wenn man das Schütteln der Sublimatlösung mit Allylen bei gewöhnlicher und möglichst gleichbleibender Temperatur vornimmt, so geht die Reaktion unter alleiniger Bildung des Niederschlages gemäss der ersten Gleichung vor sich, während unter solchen Bedingungen die folgende durch Gleichung II dargestellte Reaktion noch nicht statt hat, da sich in der Lösung trotz anhaltenden Digerirens nur die geringsten Spuren von Aceton vorfinden. Die Absorption des Gases ist anfangs stark, vermindert sich aber bald und wird noch vor der vollständigen Umsetzung des Sublimats kaum wahrnehmbar, und die Grenze der Bildung des Niederschlages, bedingt durch die Menge frei gewordener Salzsäure, bildet auch zugleich — wenigstens vom praktischen Standpunkte aus betrachtet — die Grenze der Reaktion.

Um die Bildung von Aceton zu bewirken muss entweder die Concentration der freien Salzsäure oder die Temperatur der Lösung erhöht werden. Erwärmt man die Lösung mitsammt dem Niederschlage, so verschwindet der grössere Theil des letzteren, indem er rückwärts wieder die Elemente von Säure fixirend, welche bei seiner Bildung frei geworden sind, in Aceton und Sublimat zerfällt. Durch Abkühlung der Lösung bildet Allylen neuerdings Niederschlag, welcher seinerseits

beim Erwärmen wiederum neue Mengen Aceton liefert u. s. f. Bei einer solchen periodischen Veränderung der Temperatur der Lösung geht der Hydratationsprocess endlos weiter, d. h. eine und dieselbe Menge Sublimat ist im Stande, unbegrenzte Quantitäten von Allylen in Aceton überzuführen.

In dieser Weise ausgeführt bleibt aber der Versuch zeitraubend und unvortheilhaft, so dass er praktisch wenig zu empfehlen ist; er hat aber Bedeutung in demonstrativer Beziehung, da er eine in Phasen vor sich gehende Reaktion zeigt und die Bedingungen erkennen lässt, unter welchen jene Phasen der Reaktion statt haben. Diese Bedingung besteht wie aus dem Vorhergehenden erhellt, aus der Differenz zwischen den Temperaturen: einerseits der Bildung des intermediären Körpers und der Rückzersetzung desselben unter dem Einflusse der in der ersten Reaktionsphase gebildeten Säure. In der Wirklichkeit kann jene Temperaturdifferenz vergrössert oder verkleinert werden, wobei aber die Schnelligkeit der Reaktion variiert. Der Versuch hat gezeigt, dass jene Differenz eine grössere sein muss, wenn die Einwirkung bei niedriger Temperatur geschieht; bei höheren Temperaturen kann sie bedeutend verringert werden, so zwar, dass die Temperatur von 90—95° (nahezu der Siedepunkt der Flüssigkeit) die günstigste Versuchsbedingung wird. Im letzteren Falle genügen augenscheinlich die Temperaturvariationen innerhalb der Flüssigkeit in den verschiedenen Schichten derselben zum günstigen Verlauf der Hydratation: Das Thermometer mag dabei auch keine Variationen im Gange zeigen, aber die Summe aller inneren Temperaturdifferenzen, welche hierbei vorkommen, ist so gross, dass in Bezug auf die Schnelligkeit der Reaktion der Effect sogar ein grösserer ist, als er sein würde, wenn die äusseren Temperaturdifferenzen bedeutender wären, und je grösser jene Summe ist, desto grösser ist auch der Effect. In der That scheint eine künstliche Vergrösserung jener Summe, hervorgebracht, z. B. durch häufiges Schütteln des Kolbens ausserhalb der Wärmequelle oder durch zeitweisen Zusatz von kleinen Eisstückchen oder kaltem Wasser in denselben, ein günstiges Hülfsmittel zu sein. Die Reaktion geht ohne Unterbrechung und verhältnissmässig schnell, wobei die zweite Phase derselben offenbar die erste verdeckt; eine wahrnehmbare Bildung des Niederschlages findet nur im ersten Moment der Berührung der Gasblasen mit der Flüssigkeit statt, aber der so gebildete der Menge nach höchst geringe Niederschlag ballt sich sehr bald am Boden des Kolbens zu dichten Klumpen zusammen ohne dem Anschein nach im Verlaufe der weiteren Reaktion eine Veränderung zu erleiden.

Lässt der soeben beschriebene Hydratationsvorgang irgend eine andere Deutung zu, ist die für denselben nachgewiesene Bedingung allein genügend oder zugleich eine erforderliche, kann mit anderen Worten jene Erscheinung statt haben bei Temperaturen, welche für

Gas sowohl als Flüssigkeit gleich und beständig sind? — diese Fragen gehören, da sie streng genommen die Möglichkeit des Ganges der Reaktion in einer von der Bildung des besagten intermediären Produkts unabhängigen Richtung betreffen, nicht in den Kreis meiner Untersuchungen.

Ich will noch bemerken, dass jener Hydratationsfall zu den in der Chemie sehr seltenen Reaktionstypen gehört, denn auch die mit ihm noch am meisten ähnlichen Reaktionen, wie die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe mit Hilfe von Schwefelsäure oder die Aetherification des Alkohols vermittelt derselben Säure, stellen doch keine vollkommenen Analogien dar. Am ehesten lässt sich jene Reaktion solchen Fällen von Fermentation anreihen, in denen nicht organisirte Körper wie Diastase, Emulsin, Synaptase, das Ferment bilden; auch hier haben wir eine Art Gährung, in welcher statt eines organischen, ein mineralischer Körper die Rolle des Ferments spielt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet gewinnt diese Reaktion eine neue nicht unwichtige Bedeutung, insofern sie, allseitig studirt, Licht über jenes interessante bis jetzt nur wenig untersuchte Gebiet chemischer Erscheinungen, welche wir Fermentation nennen, verbreiten könnte.

In einer Lösung von Bromquecksilber giebt Allylen bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls einen wenn auch unbedeutenden Niederschlag; erwärmt man auf dem Wasserbade, so vollzieht sich auch in diesem Falle die Hydratation, aber weit weniger energisch, als mit Sublimat.

Auf Jodquecksilber scheint Allylen gar nicht einzuwirken. Das rothe Pulver dieses Salzes wurde mit wenig Wasser einen Tag lang mit Allylen zusammen geschüttelt, ohne dass darauf irgend eine Veränderung damit stattfand; selbst nach dem Schütteln unter Erwärmung konnte in keinem Falle eine merkbare Menge von Aceton nachgewiesen werden. Ein ähnliches negatives Resultat wurde beim Durchleiten von Allylen durch eine saure Lösung von HgJ_2 in KJ erhalten. Es ist interessant, dass eine solche stufenweise Verschiedenheit im Verhalten der Haloïdsalze zum Allylen in Uebereinstimmung mit ihrer allgemeinen Beständigkeit steht; das wenigst beständige Salz, nämlich das Sublimat, wirkt am leichtesten auf Allylen ein, während das beständigste von ihnen, das Jodquecksilber, dabei ganz intakt bleibt.

Zu den Versuchen mit schwefelsaurem Quecksilber bediente ich mich einfach einer Lösung von Oxyd in verdünnter Schwefelsäure. Trotz grossem Ueberschusse an letzterer bildete sich ein copiöser Niederschlag von weisser Farbe, ziemlich voluminös und schwer; er löst sich schwierig in Schwefelsäure, in Folge dessen auch die Hydratation mit Quecksilbersulfat sehr langsam vor sich geht; in Salz-

säure aber löst er sich ganz leicht auf. Die aus der vollständigen Analyse erhaltenen procentischen Zahlenresultate führen zu der Formel $\text{HgSO}_4 \cdot 5 \text{HgO} \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_4 + 7 \text{Hg}_2\text{O}$.

I. 0.2613 g Substanz, sorgsam mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.2227 g HgS und 0.0373 g BaSO₄.

II. 0.4126 g Substanz gaben 0.3524 g HgS und 0.0591 g BaSO₄.

III. 0.7235 g Substanz gaben mit PbCrO₄ verbrannt 0.1723 g CO₂ und 0.1053 g H₂O.

IV. 0.6411 g Substanz gaben 0.1544 g CO₂ und 0.0990 g H₂O.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Hg	73.51	73.63	—	—	73.98 pCt.
SO ₃	4.90	4.92	—	—	4.93 »
C	—	—	6.49	6.57	6.65 »
H	—	—	1.62	1.72	1.60 »

In einer Lösung von essigsaurem Quecksilber giebt Allylen einen weissen amorphen, voluminösen, leicht durch Essigsäure und Salzsäure zersetzbaren Niederschlag. Derselbe nimmt beim Trocknen eine schwach graue Farbe an und verliert bedeutend an Volumen, indem er zu einer hornartigen spröden Masse wird. Nach den analytischen Daten berechnet sich die Formel: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Hg} \cdot 3 \text{HgO} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_4$.

I. 0.3529 g Substanz gaben 0.3135 g HgS.

II. 0.4910 g Substanz gaben 0.2021 g CO₂ und 0.0675 g H₂O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Hg	76.56	—	76.48 pCt.
C	—	11.23	11.47 »
H	—	1.52	1.34 »

Es scheint, dass die Zusammensetzung dieser Niederschläge unabhängig von den Bedingungen ist, unter denen sie erhalten werden ¹⁾. Die Haupteigenschaften, durch welche sie sich von den Verbindungen unterscheiden, welche bei der Einwirkung desselben Kohlenwasserstoffs auf Silber- und Kupferoxydsalze gebildet werden, bestehen in der

¹⁾ Wie ist nun die Constitution dieser Körper? Vor Allem befindet sich das Faktum ihrer Bildung in direktem Zusammenhang mit der eigenthümlichen Fähigkeit aller Quecksilbersalze basische Verbindungen einzugehen; einen Beweis dafür liefern bereits die einzelnen Unterschiede im Verhalten des Allylens zu den Salzen verschiedener Säuren: denn am leichtesten bilden sich jene Verbindungen in einer Lösung von Sublimat, vom schwefelsauren und essigsauren Quecksilber d. h. solcher Salze, welche zugleich im Vergleich zu anderen weniger beständig und dabei besonders fähig sind, sich in basische Salze um-

Fähigkeit mit Säuren Aceton zu geben, und nicht Allylen, und ferner in der nicht explosiven Natur. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt, zersetzen sich jene Niederschläge ganz ruhig, wobei die chlorhaltige Verbindung einen Anflug von Calomel, die essigsäure aber einen solchen von Kohle und Quecksilber liefert. Jod und Brom wirken zerstörend auf sie ein, ohne Additionsprodukte zu bilden. Diese Eigenthümlichkeiten, namentlich die erste und dritte schliesst sie vollständig von den Acetylenverbindungen aus und be-rechtigen dieselben als gesättigte Verbindungen anzusprechen.

Stellen wir die Zusammensetzung in der allgemeinen Formel $n\text{HgX}_2p\text{HgO}_q(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ dar, in welcher für die salzsaure Verbindung $n=3$, $p=1$ und $q=2$, für die schwefelsaure $n=1$, $p=2$, $q=3$ und für die essigsäure $n=1$, $p=1$, $q=2$ ist, so wird dadurch auf den ersten Blick der chemische Charakter jener Körper erkennbar, demzufolge sie gleichsam eine Verbindung basischer Salze mit Aceton, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt sind, vorstellen. In der That muss der Zusammenhang der Gruppen $q(\text{C}_3\text{H}_4)$ mit $q(\text{HgO})$ im Molekül der betreffenden Körper ein sehr fester sein, wahrscheinlich ebenso fest, wie zwischen den analogen Gruppen im Acetonmolekül, denn sonst wäre bei der Reaction mit Säuren viel eher die Bildung von Allylen und nicht von Aceton zu erwarten. Andererseits sind ähnliche Eigenthümlichkeiten auch von anderen Verbindungen bekannt. Reynolds ¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Aetzkali auf eine acetonhaltige Sublimatlösung einen gelatinösen Körper von der Zusammensetzung: $(\text{HgO})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3$, und beobachtete die Bildung eines weissen Niederschlages auf Zusatz eines Ueberschusses von Sublimat zur Flüssigkeit, bevor aus derselben der gelatinöse Körper durch Dialyse getrennt war. Die Zusammensetzung jenes Niederschlages giebt er nicht an, doch enthält derselbe nach meiner Untersuchung Chlor, und ist wahrscheinlich eine Verbindung des gelatinösen Körpers mit Sublimat, oder was dasselbe ist, eines basischen Salzes mit Aceton $n'\text{HgX}_23\text{HgO}2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$. Solche Verbindungen sind ohne Zweifel auch für andere Quecksilbersalze mög-

zuwandeln. Demgemäss betrachte ich auch die Reaction des Allylens mit Quecksilbersalzen als eine Bildung basischer Salze verbunden mit direkter Addition der Elemente von Allylen. Die Constitution der hierbei erhaltenen Körper wird also abhängig von der allgemeinen Struktur der basischen Quecksilbersalze selbst. Doch dies ist nur eine Seite. Eine vollkommene Vorstellung der Constitution werden wir dann erhalten, wenn es uns gelingt die Orte nachzuweisen, welche die Elemente des Allylens beim Eintritte in das Molekül des basischen Salzes einnehmen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 483.

lich, und wir drücken daher ihre Zusammensetzung allgemein durch die Formel aus:



Bei der Wiederholung der Reynolds'schen Versuche fand ich ausserdem, dass die erste seiner Verbindungen sich auch einfach durch Auflösen rothen Quecksilberoxyds in Aceton erhalten lasse. Verdampft man die Lösung, so bleibt eine zähe harzartige Masse, welche durch wenig Wasser in der Kälte zu einer Gelatine erstarrt, mit den von Reynolds beschriebenen Eigenschaften. Was dessen zweiten Körper betrifft, so ergab die Analyse bezüglich der numerischen Werthe der Coëfficienten n' , p' , q' kein befriedigendes Resultat, was sich aus der Schwierigkeit erklärt, das Präparat vollkommen frei vom gelatinösen Körper zu gewinnen. Weder anhaltendes Waschen mit Wasser und Alkohol, noch vorsichtiges Decantiren mit schwacher Salzsäure geben ein reines Produkt; letztere Behandlung giebt demselben übrigens ein Aussehen, welches es weder im Moment der Fällung (wobei es sehr voluminös ist) noch im trockenen Zustande nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol gehabt hat (im Volumen bedeutend verringert, zusammengebuckelt und mit hornartigem Bruch), nämlich dicht, pulverförmig und durch Trocknen unveränderlich.

In dieser Form gleicht jener Körper hinsichtlich seines Verhaltens zu Säuren und Basen sehr der Verbindung, welche ich aus Sublimat und Allylen erhalten habe, da er gleichfalls durch Säuren in Aceton und das entsprechende Quecksilbersalz zersetzt wird; auch Basen wirken gleicherweise ein: schwierig und ohne tiefer greifende Zerstörung.

In der Absicht, die Gruppe $(\text{C}_3 \text{H}_4 \cdot \text{HgO})$ im Molekül der Verbindung $3 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2(\text{C}_3 \text{H}_4 \text{HgO})$ abzuspalten, habe ich auf letztere unter den verschiedenartigsten Verhältnissen mit Aetzkali eingewirkt; es zeigte sich aber, dass dieselbe nach anhaltender Behandlung mit concentrirtem Kalihydrat nur gelb und successive chlorärmer wird, ohne aber weder dieses gänzlich (wenigstens gelang es mir nicht, ein chlorfreies Produkt zu gewinnen) noch die Eigenschaft, mit Säuren Aceton zu geben, zu verlieren. Höchst wahrscheinlich besteht hier die Einwirkung des Alkalis in der Erhöhung der Basicität jener Gruppe, welche mit der Gruppe $(\text{C}_3 \text{H}_4 \text{HgO})$ verbunden das ganze Molekül bildet.

Fernerhin sind die von mir aus Allylen erhaltenen Körper mit denjenigen, deren Repräsentant sich als jene unlösliche Verbindung von Reynolds darstellt, nicht nur dem Typus, sondern auch möglicherweise der Zusammensetzung nach analog.

Wenn in der That in den Formeln $n \text{HgX}_2 p \text{HgO} q (\text{C}_3 \text{H}_4 \text{HgO})$ und $n' \text{HgX}_2 p' \text{HgO} q' (\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O})$ der Coëfficient $n' = n$, $q' = q = 2$, und $p' = p + q$ ist, wie dies aller Wahrscheinlichkeit nach in den ent-

sprechenden chlorhaltigen Verbindungen der Fall ist, so beruht der ganze Unterschied zwischen den Formeln in der Differenz von zwei Molekülen Wasser, was bei dem grossen Atomgewicht jener Körper eine sehr kleine Grösse ausmacht, für deren Feststellung die Analyse allein schwerlich genügend sein mag; aber auch bei jeder anderen Abhängigkeit der Coefficienten untereinander wäre die Analyse nicht beweisend, da die Hauptfrage darin besteht, ob die Elemente des Quecksilberoxyds in die Acetongruppe eingehen, oder ob alles in der Verbindung enthaltene Metalloxyd in die basische Gruppe gehört und ihr Platz in der Acetongruppe durch die Elemente des Wassers eingenommen wird, d. h. es kommt schliesslich dennoch auf die Differenzbestimmung eines oder zwei und selten mehr Moleküle Wasser heraus.

Die Aehnlichkeit jener Körper gestaltet sich demnach so gross, dass bereits die Unterscheidung derselben praktisch schwierig erscheint. Es muss also den Reaktionen eine Hauptaufmerksamkeit zugewandt werden, und zwar in Folge der bezüglich der Zusammensetzung vorhin präcisirten Frage, hauptsächlich solche Reaktionen studirt werden, welche, wie die Einwirkung z. B. der Haloïdradikale von Alkoholen oder Säuren, von Wichtigkeit sind, wobei sich die gesuchte Differenz direkt in den verschiedenartigen Reaktionsprodukten manifestiren liesse.

In letzterer Beziehung konnte ich leider nur einen vorläufigen Versuch in kleinem Maassstabe ausführen, welcher aus Mangel an Material kein endgültiges Resultat zu geben vermochte. Ich erhitzte nämlich den durch Allylen in Sublimatlösung entstandenen Niederschlag bei 100° im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl. Die Reaction geht leicht vor sich; das Pulver wird anfangs gelb, dann vollkommen roth in Folge der Ausscheidung von Quecksilberjodid. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich beträchtlicher Druck der Dämpfe von Chloräthyl und Aether, nach deren Entfernung ein Geruch nachbleibt, der verschieden von dem des Chloräthyls, Aethers oder Acetons ist. Ich konnte das Produkt nicht näher untersuchen. Offenbar stellt der Zersetzungsprocess hierbei eine sehr complicirte Reaction vor: wir haben hier einen einfachen Austausch der Haloïde und den Zerfall der basischen Gruppe nebst Aetherbildung, vielleicht auch eine vollkommene Abspaltung der Gruppe (C_3H_4HgO), in welcher das Quecksilber durch zwei Aethylradikale ersetzt ist.

Indem ich die Entscheidung der Frage bis zur Gewinnung einer grösseren Quantität von Material mir vorbehalte, glaube ich auf Grund der analytischen Daten, deren mögliche Fehler immerhin geringer sind, als die theoretischerseits zulässige Differenz im Zusammenhange der zu vergleichenden Körper, jene Verbindungen nur für miteinander analoge und nicht identische ansprechen zu müssen.

Was auch die weiteren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Acetongruppe lehren werden, so hängt davon die Wahrscheinlichkeit der oben erwähnten Auffassung nicht ab, nach welcher das Allylen im Moment der Reaktion mit Quecksilbersalzen in die Kategorie der gesättigten Verbindungen übergeht, nämlich in jene Verbindungsreihen, zu denen zweifelsohne die Körper von Reynolds gehören. Jene Auffassung besteht in der Sättigung des Kohlenwasserstoffs durch die Elemente des Quecksilberoxyds. Wenn das unmittelbare Produkt einer solchen Sättigung sich mit Wasser oder mit der während der Reaktion freiwerdenden Säure leicht umsetzt, so können die von mir erhaltenen Körper mit den Verbindungen von Reynolds, wenigstens im Sinne der Identität der Acetongruppen identisch sein, analog aber, falls sie sich schwierig umsetzen.

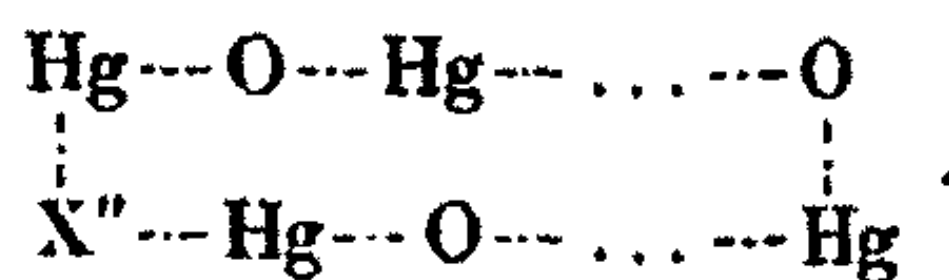
Doch bleibt in beiden Fällen die Vorstellung vom Mechanismus der Hydratation mit Hülfe von Quecksilbersalzen wesentlich dieselbe, es sei denn zugelassen, dass das erste Stadium durch noch eine Reaktion complicirt würde, nämlich durch Austausch des Quecksilbers in der Acetongruppe durch Wasserstoff aus dem Wasser oder der Säure.

Nachdem wir die oben angeführte Formel



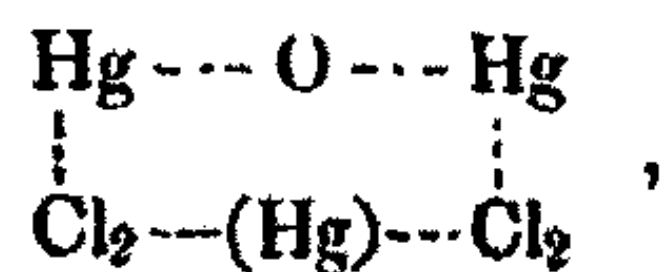
ausführlich entwickelt haben, erhalten wir die Struktur der ihr entsprechenden Verbindungen.

Betrachten wir zu dem Behufe die Struktur der Salze vom Typus $\text{Hg X}'' \text{ m Hg O}$ in der Art, wie es für verschiedene Polyverbindungen überhaupt geschieht: Polyglycole, Polykieselsäure u. s. w.! — Auf die Möglichkeit einer solchen Betrachtung jener Salze von diesem Standpunkte ist schon früher von Mendelejeff (Chemie, II. Band, pag. 706, 1882) hingewiesen. Wir erhalten die Formel:



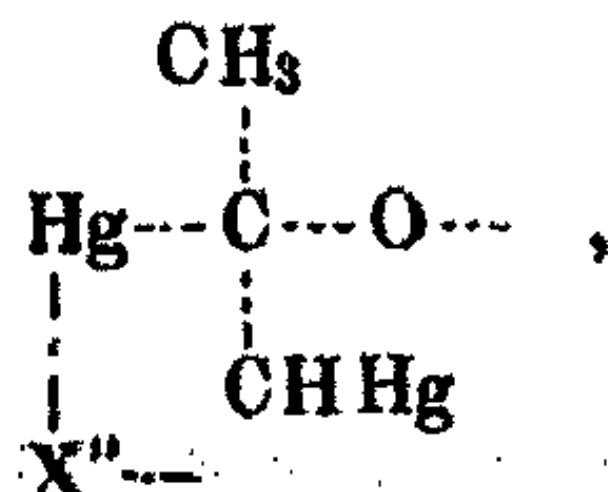
Die Salze vom allgemeinen Typus $n \text{ Hg X}'' \text{ m Hg O}$ stellt man sich dann ähnlich vor, wenn man sie als Molekularverbindungen der Salze des vorigen Typus $\text{--- Hg X}'' \text{ m Hg O}$ mit $(n-1) \text{ Hg X}''$ ansieht.

Mit aufgelöster Kette stellt sich das Oxychlorid $\text{Hg Cl}_2 \cdot \text{Hg O} = \text{Cl---Hg---O---Hg---Cl}$ analog der Strukturformel des Diaethylenglycols dar: $(\text{HO})' \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4)'' \text{---} \text{O} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4)'' \text{---} (\text{HO})'$ oder genauer: $(\text{HO}) \text{---} \text{C H}_2 \text{---} \text{C H}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C H}_2 \text{---} \text{C H}_2 \text{---} (\text{H O})$; das Oxychlorid $2 \text{ Hg Cl}_2 \cdot \text{Hg O}$ wäre demnach:



wo das Molekül des neutralen Salzes mit dem in Klammern gestellten Quecksilberatom in der Verbindung so gebunden erscheint, wie man es z. B. zwischen HCl und HgCl₂, NaCl und HgCl₂ in den krystallinischen Körpern Hg Cl₂ · H₂Cl, 2 Na Cl · 2 Hg Cl₂ · 3 H₂ O u. s. w. annimmt.

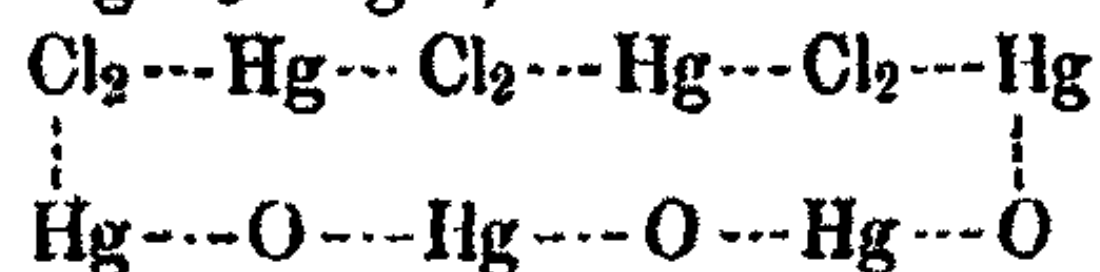
Nimmt man nun an, dass die Elemente des Allylens im Moment seiner Vereinigung mit basischen Salzen sich an jenes Quecksilberatom anlagern, welches mit dem sauren Radikal und dem nächststehenden Sauerstoffatom verbunden ist, indem sie auf diese Weise den Zusammenhang mit dem folgenden Quecksilberatom aufheben:



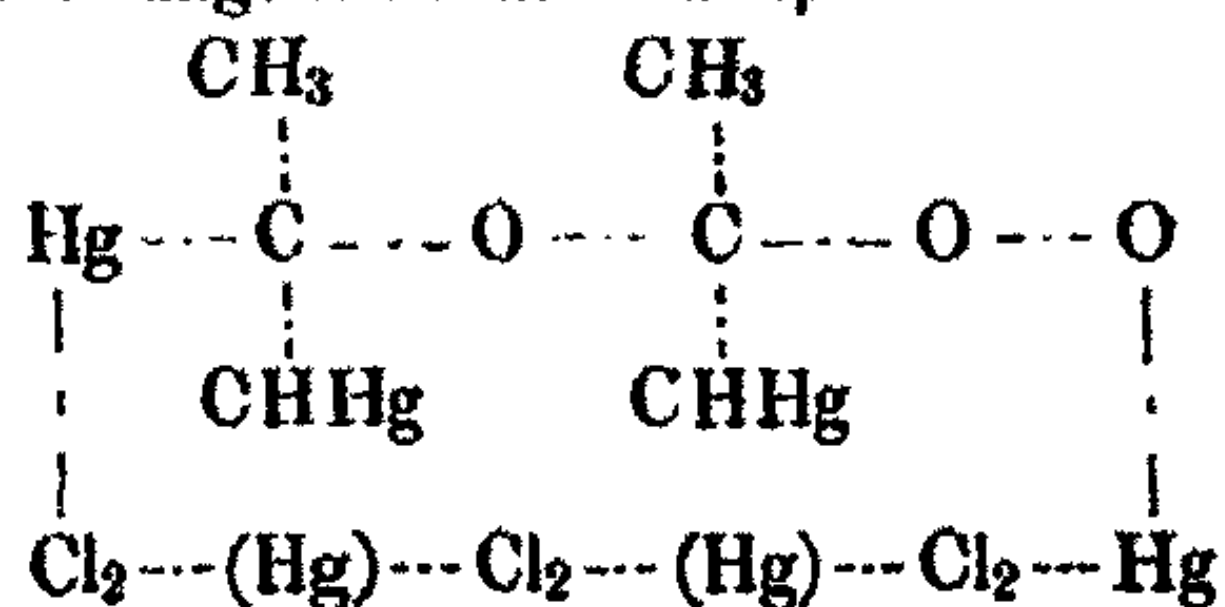
so erhalten wir eine mit den Thatsachen vollkommen übereinstimmende Gruppierung. Dieselbe zeigt, weshalb sich bei Einwirkung von Säuren Aceton und nicht Allylen bildet; sie zeigt, dass die Reaktion mit Basen nicht leicht vor sich gehen muss, da das Quecksilber in der Gruppe des neutralen Salzes unter dem Einfluss der direkten Bindung mit dem Kohlenstoff steht; sie beweist auch, warum sich keine Haloädditionsprodukte bilden; endlich berechtigt sie viele interessante Prognosen, bezüglich der Einwirkung verschiedener haloörganischen Verbindungen, oder weist wenigstens auf solche Versuche hin, von denen die Bildung interessanter Acetonabkömmlinge, wie Acetonsäuren, Diaceton und überhaupt Acetonketone, zu erwarten sind.

Indem ich hier nur die Gruppierung eines der Haupttheile des ganzen Moleküls erörtert habe, nämlich desjenigen Theiles, durch dessen Struktur der Charakter der Verbindung bedingt wird, glaube ich, dass die vorausgesetzte Art und Weise der Bindungen, wie sie mit den Thatsachen zumeist im Einklang ist, auch für jede mögliche Formel meiner Verbindungen gültig sein muss.

Als Beispiel führe ich die meiner Ansicht nach wahrscheinlichste Formel der Chlorverbindungen an; das derselben entsprechende basische Salz würde sein: 3 HgCl₂ 3 HgO, d. h.:



und nach dem oben angedeuteten Prinzip wird die Verbindung selbst:



In dieser Formel gehören die eingeklammerten Quecksilberatome den auf molekulare Weise gebundenen Molekülen des neutralen Salzes an; die Formel drückt ferner auch die Eigenthümlichkeit der mercuracetonartigen Verbindung aus, nach welcher dieselbe durch Einwirkung von Aetzkali nur einen Theil ihres Chlorgehalts mehr oder weniger leicht, den anderen aber schwierig oder garnicht verliert. Auf ähnliche Weise kann man sich auch die übrigen mercuracetonartigen Verbindungen zusammengesetzt denken. Ersetzt man in diesen Formeln das Quecksilberatom der Acetongruppe durch zwei Atome Wasserstoff, so erhalten wir die Struktur der entsprechenden, aus dem Aceton entstehenden Verbindungen von Reynolds.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass ähnliche Körper, wie die von mir beschriebenen, auch durch Einwirkung von Allylen auf Salze anderer Metalle erhalten werden können, welche wie das Quecksilber basische Salze zu bilden fähig sind, z. B. des Kupfers (Oxydsalze) Th, Pb, Bi.

Ich habe auch die Einwirkung des dritten Gliedes der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Sublimat untersucht, worüber ich in meiner vorläufigen Mittheilung mitzuthemen vergessen hatte¹⁾. — Ich habe jenen Kohlenwasserstoff aus dem Methyläthylketon erhalten, er war demnach ein Äthylacetylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$. Dieses wurde durch Phosphorpentachlorid in das Chlorür übergeführt und letzteres im zugeschmolzenen Rohre durch alkoholische Kalilauge zersetzt, was nach meiner Beobachtung eine Temperatur von circa 170° erfordert. Nach Oeffnen des Rohres destillirte ich das Äthylacetylen direkt in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, zersetzte den entstandenen gelben Niederschlag mit schwacher Salzsäure und sammelte das durch Kali gereinigte Gas in einer durch Schnee abgekühlten Röhre. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde es von hier aus in Sublimatlösung geleitet; sofort bildete sich ein reichlicher Niederschlag (die Reaktion ist sehr empfindlich), welcher in Allem dem aus Allylen erhaltenen gleicht. Die Analyse desselben ergab Zahlen, aus denen sich die Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{HgO})$ berechnet, d. h. auch diese vollständig analog der entsprechenden Allylenverbindung.

I. 0.3125 g Substanz gaben 0.2752 g HgS und 0.1704 g AgCl.

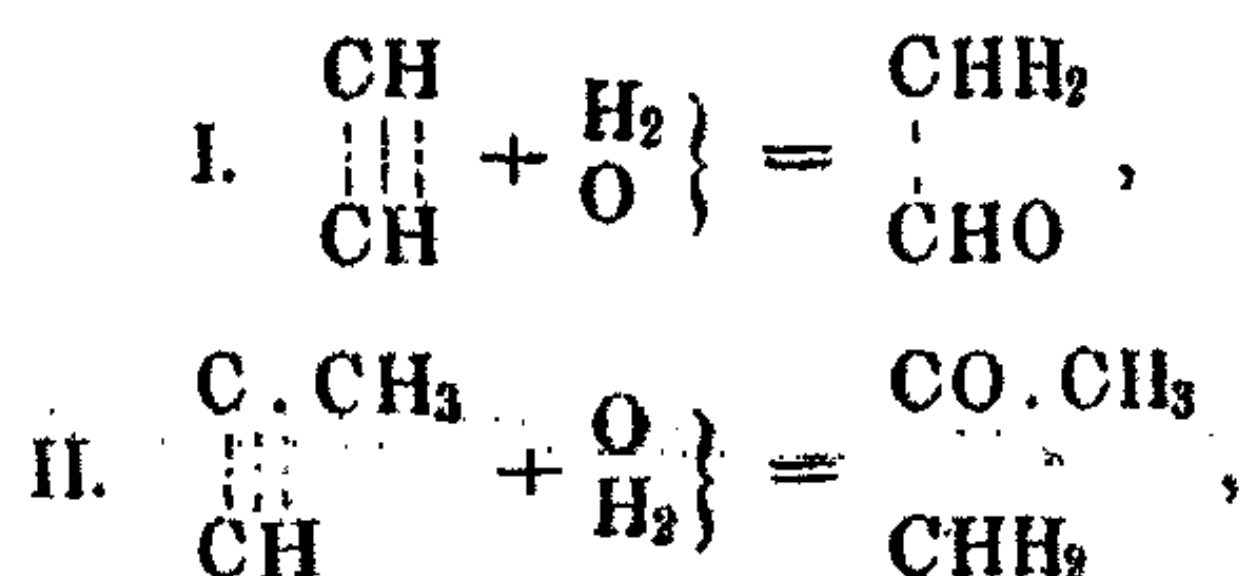
II. 0.6816 g » » 0.1550 g CO_2 » 0.0621 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet
Hg	75.90	76.48 pCt.
Cl	13.49	13.58 »
C	6.20	6.12 »
H	1.01	0.77 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1540.

Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung giebt destillirt ein Destillat, aus welchem sich nach Sättigung mit Potasche eine leichte, bei ungefähr 80° siedende Flüssigkeitsschicht abscheidet, die mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Masse erstarrt, d. h. also, die Eigenschaft des Methyläthylketone hat.

Was überhaupt die Struktur der Hydratationsprodukte betrifft, so bemerkt man schon an den zwei ersten Gliedern der Reihe die Gesetzmässigkeit, nach welcher sich die den Kohlenstoff sättigenden Atome des Wassers vertheilen. Vergleichen wir in der That die Gleichungen:



so finden wir, dass sich die Elemente des Wassers getrennt an jene beiden Kohlenstoffatome anlagern, welche durch dreifache Bindung mit einander zusammenhängen, und dass sich ferner der Wasserstoff in denjenigen Molekülen, welche je eines der besagten Kohlenstoffatome hydrogenisirt enthalten, an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches hydrogenisirt ist, der Sauerstoff aber an das nicht hydrogenisirte; eine umgekehrte Vertheilung würde die Bildung von Aldehyd bedingen, was thatsächlich nur für das Acetylen gilt, in Folge der Hydrogenisation seiner beiden Kohlenstoffatome.

Auf Grund dessen müssen das Aethylacetylen zum Beispiel, sowie überhaupt alle unsymmetrisch methylirten Acetylene, nach einer Seite der dreifachen Bindung ein Keton von der Struktur $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und überhaupt verschiedene Methylketone geben. In der That giebt, wenigstens dem Siedepunkte nach, das Aethylacetylen dasselbe Keton, aus dem es erhalten wurde. Was aber die zu beiden Seiten der dreifachen Bindung symmetrisch methylirten Acetylene betrifft, so ist hierbei die Vertheilung der Atome des Wassermoleküls offenbar gleichgültig, wie beim Acetylen, und im Falle unvollständiger Symmetrie, wenn nämlich die Methylirung zur einen oder anderen Seite der dreifachen Bindung dem Grade oder der Ordnung nach ungleich ist, kann man zwei isomere Ketone erwarten. Uebrigens bedarf die Feststellung dieser Regel eines speciellen Versuches.

Zum Schlusse erwähne ich eines Versuches, die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ durch direkte Einwirkung von Allylen auf Quecksilberoxyd darzustellen.

In viel Wasser aufgeschlämmtes, rothes Quecksilberoxyd wurde mehrere Tage hindurch mit Allylen bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die dabei stattfindende Absorption des Gases war von

einer Farbenänderung des Pulvers aus roth in schmutzig olivengrün begleitet. Filtrirt man nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit und extrahirt den Rückstand mit starkem, heissen Alkohol, so setzen sich aus dem allmählich erkaltenden Auszug feine, glänzende, oft bis zur Grösse eines Zolles wachsende, gewöhnlich zu hübschen büschel- und sternförmigen Gruppen vereinigte Krystalle ab.

Diese Krystalle besitzen einen sehr charakteristischen, an Knoblauch oder Phosphorwasserstoff erinnernden Geruch, der den umgebenden Gegenständen leicht und so hartnäckig anhaftet, dass sogar der Platinspatel, mit welchem die Krystalle vom Filter abgenommen waren, selbst dann noch nicht darnach zu riechen aufhörte, als er wiederholt mit trockenem Fliesspapier abgerieben war. Die Krystalle sind in Wasser ganz unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol; Salz- und Essigsäure lösen unter Entwicklung von Allylen. Erhitzt man sie im einseitig offenen Röhrchen, so zersetzen sie sich ohne Explosion unter Schmelzung, indem Kohle, Quecksilber und andere benzolartig riechende, flüssige Produkte¹⁾ ausgeschieden werden; angesteckt, brennen sie mit leuchtendrossiger Flamme. Die Zahlenresultate der Analyse entsprechen der Formel $(C_3H_3)_2Hg$.

- I. 0.4132 g Substanz gaben 0.3450 g HgS.
 II. 0.3821 g » » 0.3178 g HgS.
 III. 0.6652 g » » 0.6343 g CO₂ und 0.1422 g HgO.

	Gefunden			Berechnet
	I. ²⁾	II. ²⁾	III.	
Hg	71.97	71.70	—	71.94 pCt.
C	—	—	26.01	25.90 »
H	—	—	2.38	2.16 »

Demnach entsteht der Körper $CH_3.C\equiv C.Hg.C\equiv C.CH_3$ derselben Reihe, zu der die bekannten Verbindungen des Allylens mit Silber und Kupferoxydul gehören. Er ist ebenfalls ein Substitutionsprodukt des Allylens und zwar sind darin zwei Wasserstoffatome, je eines in jedem Molekül durch Quecksilber vertreten, da letzteres vom Oxyd stammt.

¹⁾ Möglicherweise findet sich unter diesen Produkten wirklich Benzol, dessen Bildung in diesem Falle eine sehr interessante Synthese darstellen würde: $(C_3H_3)_2Hg = C_6H_6 + Hg$.

²⁾ Die Zersetzung der Substanz durch Schwefelammonium in den Analysen I. und II. wurde absichtlich modificirt: im ersten Falle wurde das HgS direkt aus der alkoholischen Lösung gefällt; im zweiten — die Substanz vorher in Salzsäure gelöst und nach Entfernung des Allylens und Neutralisation der Säure durch Ammoniak, das Quecksilber durch Ammoniumsulfid gefällt.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Körpers $(C_3H_3)_2Hg$ gehört seine Reaktionsfähigkeit mit Sublimat; vermischt man die alkoholischen Lösungen beider Körper mit einander, so scheidet sich ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus; die überstehende Flüssigkeit aber bleibt noch sehr lange milchig trübe und schwach opalisirend; erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte verliert sich diese Trübung, indem sich eine fein krystallinische Schicht an den Glaswänden absetzt. Der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Säuren unter Bildung von Aceton. — Möglich, dass er sich nach einer der Einwirkung von Allylen auf Sublimat analogen Reaktion bildet und wäre demnach 1) entweder ein Produkt jener Reaktion, in welchem noch zwei Wasserstoffatome der Acetongruppe durch ein Quecksilberatom ersetzt sind, d. h.



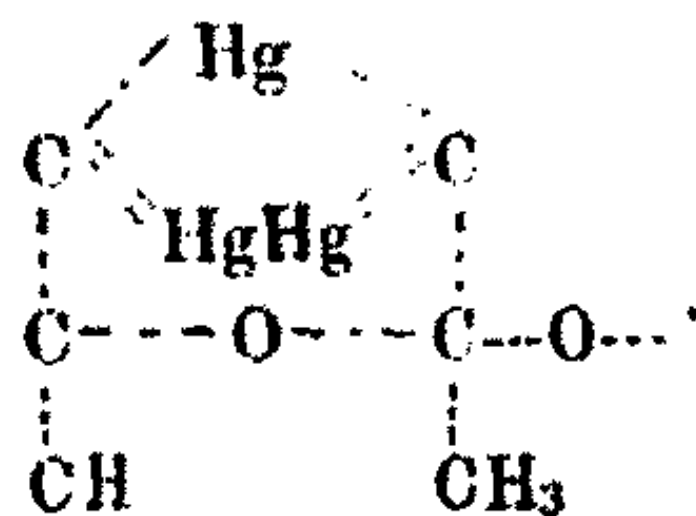
oder 2) ein Produkt unvollständiger Substitution von Quecksilber durch Wasserstoff in letzterer Verbindung unter dem Einflusse von Säure, welche sich während der muthmaasslichen Reaktion aus dem Sublimat ausscheiden muss, nämlich $3HgCl_2 \cdot HgO \cdot 2(C_3H_4HgO)$, oder endlich 3) ein Gemenge beider vorhergehenden Produkte.

Die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$ habe ich noch auf andere Weise erhalten; I. Durch Einwirkung von Allylen auf eine alkalische Lösung von HgJ_2 in KJ , und II. auf eine alkalische Sublimatlösung, welche nach der bei Gewinnung der gelatinösen Verbindung aus Quecksilberoxyd und Aceton befolgten Methode dargestellt wird. In beiden Fällen erhält man reichliche, glänzend blättrige Niederschläge, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol die Form langer Nadeln annehmen und überhaupt alle oben angegebenen Eigenschaften der Körper besitzen, welche durch Einwirkung von Allylen auf reines Quecksilberoxyd gebildet werden. Auch die Analyse bestätigte die vollkommene Identität.

I. Niederschlag aus der Lösung von HgJ_2 :

- a) 0.2812 g Substanz gaben 0.2342 g HgS ,
- b) 0.4016 g Substanz gaben 0.3755 g CO_2 und 0.0882 g H_2O .

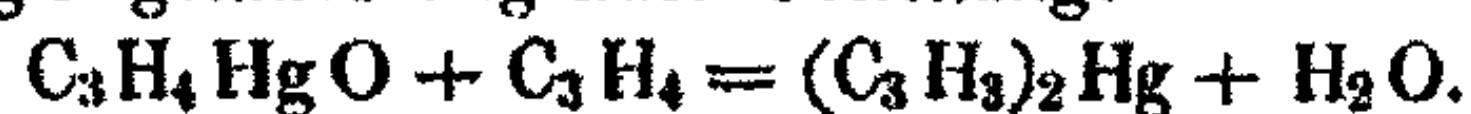
¹⁾ Wo die eingeklammerte Gruppe sich in der oben angegebenen Weise so darstellen liesse:



II. Niederschlag aus der Lösung von HgCl_2 :a) 0.2531 g Substanz gaben 0.2110 g HgS ,b) 0.3009 g Substanz gaben 0.2809 g CO_2 und 0.0621 g H_2O .

	Gefunden				Berechnet nach der Formel $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$
	I.		II.		
	a.	b.	a.	b.	
Hg	71.79	—	71.86	—	71.94 pCt.
C	—	25.51	—	25.46	25.90 »
H	—	2.44	—	2.30	2.16 »

Endlich wird derselbe Körper erhalten durch Einwirkung von Allylen auf eine reine wässrige Lösung der Reynolds'schen Verbindung, welche ich durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Aceton dargestellt habe; übrigens bildet dieser Fall nur eine Modification des bereits beschriebenen Versuches mit einer alkalischen Sublimatlösung. Somit führen alle Versuche zur Darstellung des direkten Additionsproduktes $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ nur zur Substitution von Wasserstoff im Allylen durch Quecksilber. Dieser Umstand giebt übrigens kein Recht, die Möglichkeit der Existenz der freien Gruppe $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$, noch ihrer Bildung unter den gegebenen Bedingungen in Abrede zu stellen; im Gegentheil ist es sehr wahrscheinlich, dass der erste Moment der Reaktion in der Vereinigung von C_3H_4 mit HgO besteht, ähnlich wie sich das Aceton in den Reynolds'schen und zum Theil auch in meinen Versuchen mit jenem Oxyd verbindet, und dass die Bildung des Körpers $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$ nur das Resultat der zweiten Reaktionsphase ist, bestehend in der weiteren Einwirkung des Allylens auf das Produkt $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ gemäss folgender Gleichung:



Fassen wir alle erwähnten Thatsachen zusammen, so können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Allylen reagirt mit allen Quecksilberoxydsalzen; dabei unterscheiden sich die entstehenden Produkte wesentlich von einander, je nachdem die Reaktion in saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht. — In ersterem Falle entstehen sehr complicirt zusammengesetzte Körper, welche man als eigenthümliche Verbindungen von basischen Quecksilbersalzen mit der vom Aceton derivirenden Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ ansehen kann, und die wirklich durch die Fähigkeit mit Säuren Aceton zu geben charakterisirt sind. — Im zweiten Falle bildet sich ein einfaches Substitutionsprodukt $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$, ausgezeichnet durch die Fähigkeit mit Säuren Allylen zu geben, ein vollkommenes Analogon der Verbindungen des Allylens mit Silber und Kupferoxydul.

2. Die Hydratation des Allylens mit Hülfe von Quecksilbersalzen als continuirlicher Process, stellt nur einen besonderen Fall vor von

der erwähnten allgemeinen Einwirkung dieses Kohlenwasserstoffes auf Quecksilberoxydsalze in saurer Lösung, denjenigen Fall nämlich, wobei die Erwärmung in Anwendung kommt. Hierbei bilden sich ebenfalls jene complicirten Mercuracetoneverbindungen, zerfallen aber im Moment der Entstehung unter Abscheidung von Aceton, worin der ganze Mechanismus der Hydratation besteht.

Diese Schlüsse gelten höchst wahrscheinlich für alle Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mit dreifacher Bindung.

3. Die Struktur der Ketone im Verhältniss zu derjenigen der Kohlenwasserstoffe, aus welchen jene unter dem Einfluss von Quecksilbersalzen entstehen, bestimmt sich nach der Regel: dass in den unsymmetrischen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff des zu fixirenden Wassermoleküls sich an dasjenige mit drei Affinitäten gebundene Kohlenstoffatom, welches hydrogenisirt ist, der Sauerstoff aber an das nichthydrogenisirte anlagert; in den symmetrischen Kohlenwasserstoffen aber vertheilen sich die Elemente des Wassers zu beiden Seiten der dreifachen Bindung aller Wahrscheinlichkeit nach ohne Unterschied der Kohlenstoffatome, weshalb man im Falle unvollkommener Symmetrie die Bildung zweier isomerer Ketone erwarten kann.

Das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe sowie zu einigen ungesättigten Alkoholen der Formel $C_nH_{2n-1}(HO)$ werden den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

St. Petersburg, im November 1883.

Chemisches Laboratorium des Forst-Instituts.

3. U. Kreuzler: Apparate zur Reduktion gemessener Gas- mengen auf Normalzustand.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Umrechnung von Maass auf Gewicht bei gasvolumetrischen Arbeiten ist zwar durch die verdienstlichen Tabellenwerke von Kohlmann und Frerichs u. A. wesentlich erleichtert worden, immerhin aber erheischen die vielerlei Ablesungen, die Reduktion des Barometers u. s. w. einen nicht ganz unerheblichen Zeitaufwand oder bedingen zum mindesten doch lästige Unterbrechungen. Ein sehr naheliegender Weg, alle Weitläufigkeiten zu umgehen und dadurch auch viel beschäftigten und einfachst ausgestatteten Laboratorien die gasvolumetrischen Methoden annehmbarer zu machen, scheint auffälligerweise bis in die jüngste Zeit nicht ernstlich betreten worden zu sein. Vor

Kurzem indess sind — ungefähr gleichzeitig — einerseits von J. Barnes ¹⁾, andererseits von Vernon Harcourt ²⁾ Apparate beschrieben worden, welche den angedeuteten Zweck erfüllen sollen. Unabhängig von Jenen seit einiger Zeit mit dem nämlichen Probleme beschäftigt, bin ich zu Constructionen gelangt, die unbeschadet des naturgemäss überall gleichen Principes doch nach einer oder der andern Richtung gewisse Vorzüge bieten möchten.

Ich benutze den Apparat in zweierlei Formen, je nachdem höchste Genauigkeit oder grösstmögliche Handlichkeit vorherrschend in Betracht kommen.

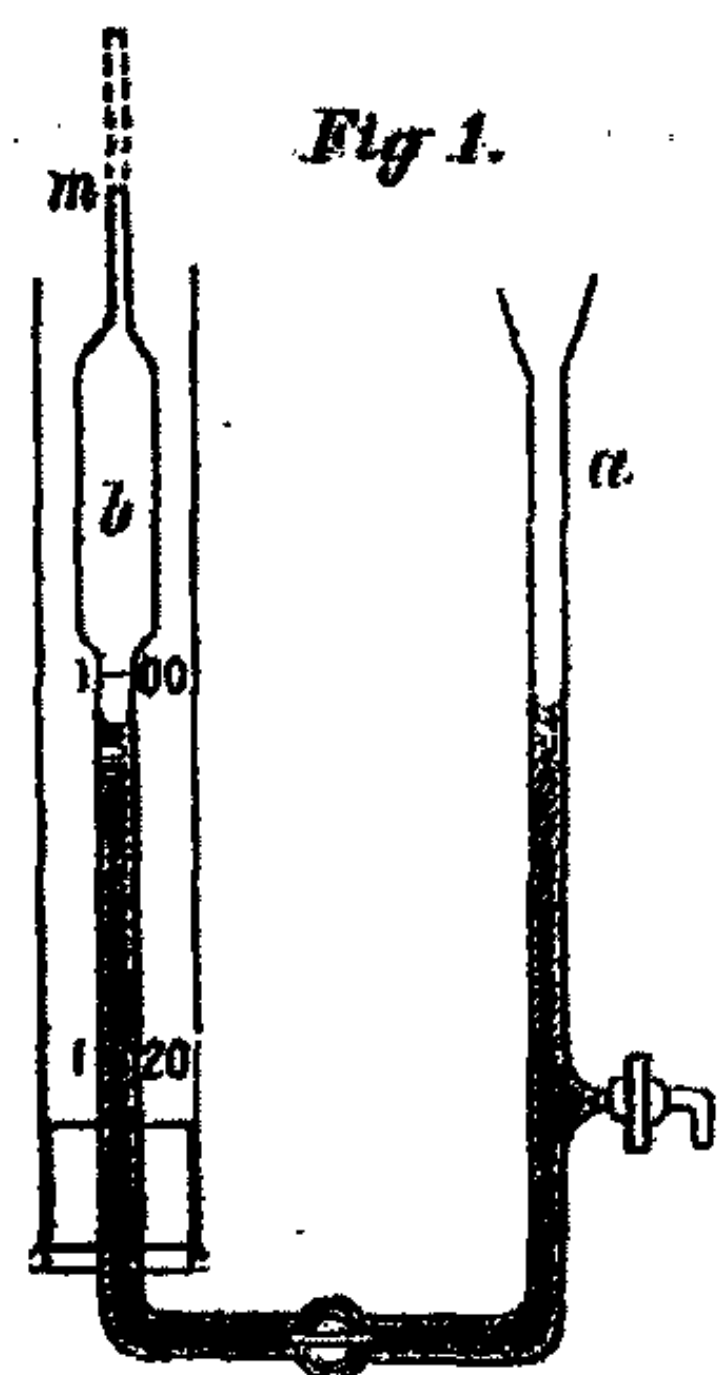


Fig. 1 erläutert die zumeist auf den ersteren Zweck hinzielende Anordnung. Der wesentliche Theil ist ein U-förmiges Rohr, dessen übrigens möglichst gleich weite Schenkel einerseits in die trichterförmige bei *a*, andererseits in eine pipettenartige Erweiterung *b* mit daran sich schliessender, vorläufig offener Capillare auslaufen. Das Gefäss *b*, gemessen von einer an der Capillare angebrachten Marke *m* bis zu dem Theilstriche 100 fasst 100 Volumeinheiten ³⁾. Die hier beginnende, bis zu dem Werth 120 ⁴⁾ fortgesetzte Graduierung (der Deutlichkeit wegen in der Zeichnung weggelassen) lässt ganze Einheiten des nämlichen Maasses sowie die Zehntel unmittelbar ablesen ($\frac{1}{20}$ ohne Schwierigkeit schätzen). Das kleinste Intervall unserer Scala beträgt demnach genau $\frac{1}{1000}$ des das »Normalvolum« repräsentirenden Luft- raumes *b*.

Um den Apparat gebrauchsfertig zu machen füllt man ihn bis etwa zu der angedeuteten Höhe mit Quecksilber und schichtet darüber — sofern es sich, wie zumeist, um feucht zu messende Gase handelt — beiderseits gleich hohe Wassersäulchen. Man berechnet sich nunmehr mit Hilfe der bekannten Constanten, welchen Raum das trockene und im Normalzustand gedachte Luftvolum 100 unter dem herrschenden

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 22, 238 (nach Journ. of the chem. soc. 39, 463).

²⁾ Beiblatt zu den Annalen der Physik und Chemie 7, 322 (nach Proc. roy. soc. 34, 166).

³⁾ Die absolute Grösse des Maasses ist irrelevant; aus praktischen Gründen wählten wir die Einheit = $\frac{1}{2}$ cm.

⁴⁾ Diese Ausdehnung dürfte in der Regel genügen. Für beträchtliche Meereshöhe oder für Beobachtungen bei wesentlich erhöhter Temperatur müsste die Scala entsprechend verlängert werden.

Barometerstand bei der gerade obwaltenden Temperatur und mit dem dieser entsprechenden Feuchtigkeitszustand einnehmen würde, stellt mittelst der beiden Hähne den Wassermeniscus auf den correspondirenden Theilstrich an der Scala des Instrumentes sorgfältig ein und verschliesst unverzüglich die Spitze der Capillare durch weiches Wachs. Schliesslich (nachdem man eventuell noch durch weitere Proben die Richtigkeit der Normirung geprüft) wird die Capillare bei m endgültig abgeschmolzen.

Der Gebrauch des Apparates ist leicht verständlich. Sofern man lediglich sorgt, dass das Quecksilber im Momente der Ablesung in beiden communicirenden Schenkeln gleich hoch steht, ergibt sich aus der Stellung des Wassermeniscus die Correktion für jedwedes Gasvolum gleicher Temperatur, welches bei Atmosphärendruck im feuchten Zustande gemessen wird; einfach gemäss der Gleichung

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v}$$

wo V das zu reducirende Gasvolum, V_0 dessen gesuchter Normalzustand und v die Angabe unseres Instrumentes in Volumeinheiten bedeutet. Die ganze Operation läuft also darauf hinaus, die abgelesene Gasmenge durch die Anzeige des — auf gleiche Temperatur zu bringenden Hilfsinstrumentes zu dividiren.

Um dem Instrument eine jeweilig gewünschte Temperatur rasch und bequem mittheilen zu können, sowie im Interesse genauere Messungen überhaupt, ist der Behälter b sammt angrenzenden Theilen von einem hinlänglich weiten, mit Wasser zu füllenden Glasrohr umgeben, das mit Hülfe eines passend gebohrten, dann radial aufgeschlitzten Kautschukstopfens in der aus der Figur ersichtlichen Weise angebracht wird. Bequem ist es, wenn der Stopfen noch eine oder zwei anderweite Bohrungen mit kurzem Rohrsatz besitzt, um nöthigenfalls (mit einer Art Spritzflasche) warmes Wasser von unterwärts aufsteigen, beziehungsweise den Ueberschuss abfliessen lassen zu können. Ueber Mithülfe einer kleinen Rührkrücke und eines richtigen Thermometers erfolgt dann die Temperaturregulirung ohne die mindeste Schwierigkeit.

Genauere Niveaueinstellung des Quecksilbers wäre wegen des zu erheblichen Abstandes der Schenkel mit Schwierigkeiten verknüpft, wollte man nur nach dem Augenmaass urtheilen; Kathetometer oder sonst complicirte Hilfsmittel verbietet der Zweck des Apparates. Am einfachsten kommt man zum Ziel, wenn man die Scala des calibrirten Schenkels — selbstverständlich allein mit Rücksicht des Längenmaasses — auf den anderen schlechthin überträgt. Dass die correspondirenden Theilstriche auch stets im Niveau sich befinden, controlirt man mit Hülfe eines dementsprechend justirten Bleiloths, welches an passender

Stelle des den Apparat tragenden, mit Stellschrauben versehenen Statives angebracht wird¹⁾).

So elegant der vorstehende Apparat funktioniert, so trifft ihn vom Gesichtspunkt raschesten Operirens doch noch der Vorwurf einer gewissen Schwerfälligkeit. Er bedarf eigener Aufstellung und ist nicht allzu leicht transportabel. Offenbar aber musste ein kleines, ungefähr nach Art des Thermometers zu handhabendes Geräth für den erwähnten Zweck in vieler Hinsicht erwünscht sein.

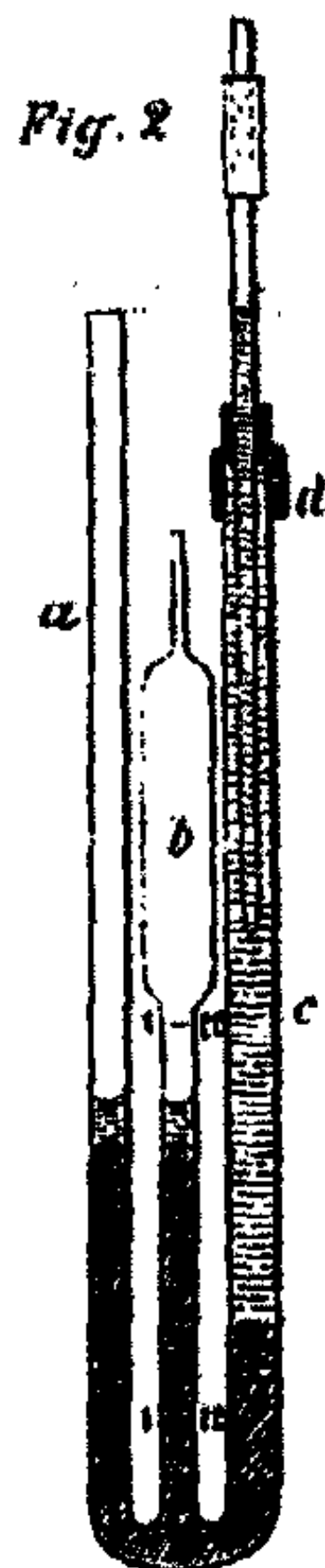


Fig. 2 giebt eine Konstruktion wieder, die billigen Anforderungen gerecht werden dürfte. Das Luftgefäss *b* ist hier dem mittleren Zweig eines dreischenkligigen Rohres aufgesetzt und fasst nur 5 ccm. Jeder Theilstrich der übrigens ganz wie früher normirten Scala entspricht $\frac{1}{500}$ des obigen Volumens, doch lässt sich (bei circa 1 mm messendem Interwall) $\frac{1}{1000}$ noch sehr gut schätzen. Das die Scala tragende, sowie das links davon befindliche, oben offenbleibende Rohr *a* haben möglichst gleiches Kaliber; der dritte, als Quecksilberreservoir dienende Schenkel *c* soll etwa die doppelte Weite besitzen. Letzterer ist oberhalb des Quecksilbers mit Wasser ganz angefüllt und enthält einen in dem Kautschukverschluss *d* gleitenden Stempel, der das Lumen der Röhre fast ausfüllt. Der Stempel ist nicht massiv, sondern besteht (um ihn nach Bedarf auch unabhängig verschieben zu können) aus einer beiderseits offenen Röhre, die, wenn mit Wasser gefüllt und oben mittelst Kautschuk und Glasstäbchen verschlossen, einen leicht zu regierenden Druckkolben für die Regulirung des Quecksilbers abgiebt.

Die Nähe der communicirenden Theile ermöglicht Gleichstellung der Niveaus lediglich nach dem Augenmaass, und es kann, was von Wichtigkeit ist, dieses sowie die Ablesung sehr wohl bewirkt werden, während das Instrument unter Wasser taucht. Dasselbe kann, wie man sieht, dem zu messenden Gase ähnlich dem (nunmehr völlig entbehrlichen) Thermometer nach Belieben nahe gebracht werden.

Die Justirung geschieht, bei vorläufig offener — späterhin abzuschmelzender — Capillare, ganz analog wie bei vorigem Instrument;

¹⁾ Auf die Temperatur des Quecksilbers in dem nicht mit Wasser umgebenen Schenkel dürfte nur dann besondere Rücksicht zu nehmen sein, falls ausnahmsweise eine von der der umgebenden Luft sich erheblich differirende Beobachtungstemperatur in Betracht käme.

um das gegenwärtige noch transportfähiger zu machen, könnte am mittleren Rohr unten nöthigenfalls ein Sperrhahn angebracht sein; indessen ist, bei einigermaassen umsichtiger Behandlung, die Justirung nicht leicht gefährdet. Sollte übrigens durch irgend welchen Zufall das eingeschlossene Luftvolum von Anfang nicht richtig bemessen oder nachträglich verändert worden sein, so lässt sich mit nicht zu grosser Mühe der Schaden verbessern, auch ohne dass man die Capillare neuerdings zu öffnen benöthigt wäre. Es lassen sich nämlich durch entsprechendes Hochziehen des Stempels Luftblasen nach Belieben durch *a* nach *b*, oder aber aus *b* nach *c* befördern, letzteres, indem man *a* vor der Procedur genügend hoch mit Quecksilber füllt und dann oben verstopft ¹⁾.

Die kleinen Dimensionen des letzt beschriebenen Instrumentes ermöglichen, dass dasselbe sehr rasch die gewünschte Temperatur annimmt. Dass dabei der Genauigkeitsgrad für den praktischen Gebrauch noch mehr als genügt, mögen die nachfolgenden Prüfungsergebnisse darthun, zu deren Erlangung die unter wechselndem Einfluss von Temperatur und Luftdruck beobachteten Anzeigen eines solchen Instrumentchens (gemäss der gewöhnlichen Rechnung) schlechthin auf Normalzustand rückwärts reducirt wurden, wo dann — absolute Correkteit vorausgesetzt — allemal die Zahl 100 sich hätte ergeben sollen.

Nummer des Versuchs	Barometerstand auf 0° reducirt mm	Temperatur °C	Volumenanzeige des Instrumentes	Reduktion auf Normalzustand
1	765.15	8.7	103.7	100.07
2	759.2	12.6	106.2	99.96
3	743.6	14.8	109.7	100.10
4	743.45	20.4	112.7	100.06
5	765.55	16.3	107.1	99.97
6	765.15	13.6	105.8	99.92
7	765.15	12.4	105.4	100.08

¹⁾ Die endgültige Verbesserung gelingt am sichersten durch Luftzufuhr nach innen, insofern nämlich beliebig kleine Bläschen mittelst eines hohlen Glasfadens an der Berührungsstelle von Wasser und Quecksilber (wo sie gern haften) erzeugt und nach *b* übergeführt werden können. Das etwa zu reichlich mit übergetretene Wasser ist, unter Verstopfung der Mündung von *a*, durch *c* abzusaugen.

Dass bei einer Reihe von Stickstoffbestimmungen, unter Benutzung gedachten Instrumentes neben dem gewöhnlichen Verfahren, entsprechend genaue Resultate erzielt worden sind, mag hiernach ohne specielle Belege einfach erwähnt sein.

Hat man ein Gasvolum über Kalilauge oder dergleichen abzulesen, so bleibt das auf die Dampfspannung reinen Wassers normirte Gerüth doch ohne Weiterungen nach wie vor anwendbar. Das zu messende Gasvolum darf dann freilich nicht streng unter atmosphärischem Druck abgelesen werden, sondern es ist dieser durch angemessene Niveaustellung der Sperrflüssigkeit in soweit zu modificiren, dass der Unterschied der Tensionen dadurch compensirt wird. Hierfür ist aber nächst einem gewöhnlichen Maassstab nichts weiter erforderlich als Kenntniss der Dampfspannung und des specifischen Gewichts der betreffenden Sperrflüssigkeit.

Beide Apparate sind von der Firma Dr. H. Geissler Nachf. Frz. Müller in Bonn nach vorstehenden Angaben sehr exakt ausgeführt worden. — Beiläufig sei darauf hingewiesen, dass auf das hier benutzte Princip auch ein für gewisse Fälle geeignetes Luftthermometer, desgleichen — mutatis mutandis — ein Barometer basirt werden könnte.

Poppelsdorf-Bonn, im December 1883.

Versuchsstation der landwirthschaftlichen Akademie.

4. U. Kreuzler und O. Henzold: Ueber die alkalische Reaction des Glases als Fehlerquelle bei Analysen u. s. w.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass gewisse der für Laboratoriumszwecke dienenden Glassorten durch siedendes Wasser bemerkbar angegriffen werden, ist schon wiederholt constatirt worden, so in neuerer Zeit zumal durch A. Emmerling und durch B. Tollens. Während die sehr ausführlichen Versuchsreihen Emmerling's¹⁾ hauptsächlich die Quantität des durch Wasser bzw. wässrige Flüssigkeiten Auflösbaren berücksichtigen, ist es unseres Wissens Tollens zuvörderst gewesen, der die alkalischen Eigenschaften der Einwirkungsprodukte hervorhob und auch eine einfache Vorrichtung zur Demonstration derselben angegeben hat²⁾.

Welche handgreiflichen Fehler und Täuschungen die alkalische Reaction des Glases unter Umständen herbeizuführen vermag, scheint indessen kaum ausreichend gewürdigt worden zu sein; wenigstens suchten wir vergeblich nach Angaben, welche den jüngst über diesen Gegenstand von uns gemachten unliebsamen Erfahrungen an die Seite zu stellen wären.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

²⁾ Diese Berichte IX, 1540.

Anlässlich einer Wiederholung der Versuche von Kjeldahl, betreffend die Ammoniakbildung aus organischen Verbindungen durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat¹⁾ hatten Kontrollversuche mit reinen Ammoniaksalzen durchgehends zu hohe Resultate ergeben. Den Grund dafür in Unreinheiten der benutzten Reagentien zu suchen, schien um so näherliegend, als z. B. auch Kjeldahl eine Correction für etwaigen Ammoniakgehalt der Schwefelsäure ausdrücklich vorsieht; fernerhin hätten die zur Verhütung des Stossens einzutragenden Zinkspähne bei ihrer Einwirkung auf die (im Handel kaum gänzlich salpeterfrei zu beschaffende) Natronlauge sehr wohl etwas Ammoniak liefern können. In der That liess sich durch blinde Destillationen unter Anwendung entsprechender Mengen der Reagentien eine Verminderung der Acidität des vorgelegten Säurequantums herbeiführen, welche dem vorher gefundenen Zuviel an Stickstoff hinlänglich genau entsprach, um einen anscheinend brauchbaren Correctionswerth daraus ableiten zu können, was durch folgende Beispiele belegt werden mag.

Je 10 cem concentrirter Schwefelsäure, mit der erforderlichen Menge Natronlauge — ohne Zusatz eines Ammonsalzes — vorschriftsmässig destillirt, führten Sättigung der vorgelegten Säure insoweit herbei, als der Anwesenheit von 1.9—2.25—2.25, im Mittel 2.13 mg Stickstoff entsprechen würde²⁾. Für die folgenden Versuche kam chemisch reines Ammoniumsulfat [theoretischer Stickstoffgehalt 21.25 pCt.³⁾] zur Verwendung.

No.	Angewandtes Ammonsalz		Theoretischer Stickstoffgehalt		Gefundener Stickstoff		Abweichung von der Theorie		Corrigirte Werthe		Abweichung von der Theorie	
	g	mg	mg	pCt.	mg	pCt.	mg	pCt.	mg	pCt.	mg	pCt.
1.	0.8823	187.5	189.1	21.43	+ 1.6	+ 0.18	187.0	21.19	— 0.5	— 0.06		
2.	0.9656	205.2	207.1	21.44	+ 1.9	+ 0.19	204.9	21.22	— 0.3	— 0.03		
3.	0.4180	88.8	90.3	21.61	+ 1.5	+ 0.36	88.2	21.10	— 0.6	— 0.15		
4.	0.3786	80.5	82.4	21.76	+ 1.9	+ 0.51	80.3	21.20	— 0.2	— 0.05		

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. v. Fresenius 22, 366.

²⁾ Da die speciellen Belege sämtlich mit aufzuführen hier nicht der Ort, mag nur im allgemeinen bemerkt sein, dass das benutzte Titirverfahren als ein durch lange Erfahrung erprobtes bezeichnet werden darf.

³⁾ Berechnung gemäfs der Atomgewichte nach Lothar Meyer und Seubert.

Scheinen auch diese Zahlen unsere anfängliche Voraussetzung resp. die Berechtigung derartiger Correction vollauf zu bestätigen, so ergaben sich doch im weiteren Verlaufe der Arbeit zuweilen unerklärbare Widersprüche, der Verdacht, dass bei dem ziemlich lebhaften, dazu von Gasentwicklung begleiteten Sieden verstäubte Flüssigkeitheilchen trotz aller Vorsicht mit übergerissen sein möchten, erschien nunmehr um so begründeter, als sich bei näherer Prüfung eine oft noch auffallend stark alkalische Reaction auch der in den späteren Stadien übergelenden Tropfen herausstellte. Unser nächstes Streben blieb hiernach darauf gerichtet, durch Vervollkommnung des Destillirapparates dem vermeinten Uebelstand abzuhefen. Allein, wie mannichfach der Apparat auch modificirt wurde gemäss den Angaben von Kjeldahl¹⁾, Knablauch²⁾ u. A. —, ob wir kürzere oder längere Vorstösse, Fangvorrichtungen u. s. w. zur Verhütung des Überspritzens anbrachten: wir erreichten nicht, zu verhüten, dass erweislich ammoniakfreie, aber gleichwohl deutlich alkalische Destillate erzielt wurden.

Sobald sich zudem noch ergeben, dass eine Herabsetzung des (anfänglich ziemlich erheblichen) Ueberschusses an Natronlauge auf das eben benötigte Maass an der Intensität der Erscheinung nichts änderte, liess sich der vorher nur schüchtern gehegte Gedanke, es könne eine Zersetzung des Glases hier wirksam mitspielen³⁾, nicht mehr zurückweisen. In der That gab denn auch ein Kontrollversuch, für welchen der zuvor sorgfältig gereinigte Apparat lediglich mit destillirtem Wasser beschickt wurde, als unzweideutigste Antwort eine scharf alkalische Reaction der übergelenden Tropfen.

Ein Versuch, das Destillat zu titriren, führte zu Zahlenwerthen, die als »Stickstoff« berechnet hinter dem vorhin ermittelten Correctionswerth wenig zurückbleiben. Somit erscheint der Beweis erbracht, dass unsere fehlerhaften, bis um 0.5 pCt. zu hoch ausgefallenen Analysen keineswegs wesentlich bedingt waren durch Verunreinigungen der Reagentien, Ueberhitzen oder dergleichen, sondern dass sie so gut wie ausschliesslich auf die alkalischen Beiträge des Glases zurückgeführt werden müssen.

¹⁾ A. a. O. S. 375.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 161.

³⁾ War solche Erscheinung auch an sich keine neue, so dürften doch die bisher darüber verlauteten Angaben von ihrer praktischen Tragweite kaum eine genügende Vorstellung geben. So spricht Tollens (l. c.) behufs Nachweis der alkalischen Reaction von »empfindlichem« Lackmuspapier, während bei unseren Wahrnehmungen die rohesten Hilfsmittel ausreichten.

Nachdem wir den seither benutzten Apparat¹⁾ durch einen ganz gleichen, aber in allen kritischen Theilen aus böhmischem Glase gefertigten ersetzt hatten, kamen mit den beregten alkalischen Tropfen auch alle sonstigen Schwierigkeiten alsbald in Wegfall: schwefelsaures Ammon lieferte jetzt ohne Weiteres die zu erwartende Menge (21.13 — 21.28 — 21.25 pCt. Stickstoff in 3 Versuchen); von anzubringender Correktion u. s. w. war nicht mehr die Rede.

Um über das Verhalten verschiedener Glassorten etwas näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir einige weitere Versuche in Angriff genommen, die, wenn auch zur Zeit noch lückenhaft, zum mindesten doch bestätigen, wie sehr man bei der Auswahl des Glases selbst für sehr einfache Zwecke vorsichtig zu sein Grund hat. Wir bedienten uns langer Glasröhren von etwa 1—2 cm Weite, welche im Halse kleiner mit ca. 50 ccm Wasser beschickter Kochflaschen (aus hartem böhmischen Glas) derart befestigt waren, dass sie gleichsam als Rückflusskühler funktionirten. Wurde der Inhalt eines solchen Kölbchens in entsprechendem Sieden erhalten, auch nöthigenfalls durch Zusatz von reinem Wasser zeitweilig ergänzt, so ermöglichte eine derartige Anordnung successive erhebliche Wassermengen von ungefähr Siedetemperatur auf eine relativ grosse Glasfläche derart einwirken zu lassen, dass unmittelbar eine relativ concentrirte Lösung zu erwarten stand.

Die in der That mehr oder minder kräftig alkalische Beschaffenheit der Kölbcheninhalte wurde durch Titriren genauer festgestellt, und haben wir dieselbe, zum besseren Vergleich mit dem Früheren, in Stickstoffwerth ausgedrückt. Daneben findet sich der (dann beiläufig 4 mal höher erscheinende) Wirkungswerth auch als »Aetzkali« bezeichnet.

1) Leicht schmelzbares Thüringer Glas vom Charakter der gewöhnlichen Biegeröhren, Reagirgläser, Büretten, vor der Lampe gefertigter Apparate u. s. w. Eine wohlgereinigte Röhre von 129 cm Länge und 1.8 cm lichter Weite, mit 324 qcm innerer Wandfläche, lieferte bei 5 successive mit neuen Wassermengen wiederholten Operationen Lösungen, deren alkalimetrischer Effekt gleichkam:

¹⁾ Derselbe war zuletzt der in vieler Hinsicht sehr praktischen Anordnung Knublauchs (l. c.) angepasst, jedoch wurde ein langhalsiger Kolben gewählt, derselbe schief aufgestellt und zudem noch eine besondere Fangvorrichtung für etwa hoch aufspritzende Theilchen hinzugefügt.

nach 2stündigem Kochen:	15.5 mg Stickstoff oder	62.0 mg Aetzkali
» weiteren 3 Stunden:	9.0 » » »	36.0 » »
» » 3 »	8.3 » » »	33.2 » »
» » 3 ¹⁾ »	5.2 » » »	20.8 » »
» » 3 »	5.2 » » »	20.8 » »

In zusammen 14 Stunden: 43.2 mg Stickstoff oder 172.8 mg Aetzkali.

2) Thüringer Glas, etwas minder leichtflüssig (für längeres Erhitzen fordernde Glasbläserarbeiten, als Hähne u. dergl. bevorzugt). Die 159 cm lange, 1 cm weite, daher 499 qcm innerer Wandfläche messende Röhre ergab eine Lösung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	4.8 mg Stickstoff oder	19.2 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	3.8 » » »	15.2 » »
» » 3 ¹⁾ »	3.1 » » »	12.4 » »
» » 3 »	2.8 » » »	11.2 » »

nach zusammen 12 Stunden: 45.5 mg Stickstoff oder 58.0 mg Aetzkali.

3) Verbrennungsrohr von böhmischem Glas, höchst strengflüssig. Länge 200 cm, Weite 1.8 cm, innere Wandfläche mithin 1130 qcm. Alkalische Wirkung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	1.04 mg Stickstoff oder	4.16 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	1.04 » » »	4.16 » »
» » 3 ¹⁾ »	1.04 » » »	4.16 » »
» » 3 »	1.04 » » »	4.16 » »

nach zusammen 12 Stunden: 4.16 mg Stickstoff oder 16.64 mg Aetzkali.

4) Böhmisches, sog. Eisenschmelzrohr von ziemlich leichtflüssigem Glas. Länge 296 cm, Weite 1.5 cm, innere Wandfläche 1394 qcm.

Nach den ersten 3 Stunden:	1.97 mg Stickstoff oder	7.88 mg Aetzkali
» weiteren 3 »	2.14 » » »	8.56 » »
» » 3 »	1.97 » » »	7.88 » »

nach zusammen 9 Stunden: 6.08 mg Stickstoff oder 24.32 mg Aetzkali.

Es bestätigen diese Zahlen zunächst, dass das Material der in unseren Laboratorien gegenwärtig zumeist in Anwendung kommenden Röhren, Reagirgläser u. s. w. den Angriffen siedenden Wassers, bezw. von Wasserdämpfen in einem sehr hohen, man möchte sagen erschreckenden Grad unterliegt. Entsprechend den Erfahrungen Emmerling's (l. c.) zeigt sich auch hier zwar eine allmähliche Abnahme der Wirkung, allein diese bleibt auch nach längerer Zeit resp. bei wiederholt gebrauchtem Geräth noch hinreichend stark, um zu ernstem Be-

¹⁾ Die Röhre war zwischendurch 14 Tage lang, vertikal hängend und vor äusseren Einflüssen geschützt, sich selbst überlassen geblieben.

denken Anlass zu geben. — Des strengeren Vergleiches wegen haben wir die Ergebnisse unserer in der Grösse sehr ungleichen Röhren auf gleiche Angriffsflächen sowie gleiche Zeitdauer reducirt; letzteres in doppelter Weise, je nachdem man nur dem Einflusse der ersten 2—3 Stunden oder aber der gesammten Dauer der Einwirkung Rechnung zu tragen geneigt wäre.

Es beziffert sich hiernach der alkalimetrische Werth der innerhalb 1 Stunde von gleicher Fläche — 1000 qcm — in Lösung übergeführten Glasbestandtheile, ausgedrückt als »Stickstoff« wie folgt:

	Nach Maassgabe der ersten 2—3 Stunden	Nach Maassgabe der gesammten Versuchsdauer
	mg	mg
Glassorte No. 1	24.0	9.5
» No. 2	3.2	2.4
» No. 3	0.3	0.3
» No. 4	0.5	0.5

Im Gegensatz zu den unerfreulichen Eigenschaften der Glassorte 1 und dem immerhin bedenklichen Verhalten von No. 2 bethätigen demnach die böhmischen Gläser auch hier ihre vielfach erprobte Widerstandskraft¹⁾. Interessant ist, dass das leicht schmelzbare Material No. 4 dem äusserst strengflüssigen Glas der Verbrennungsröhre keineswegs sonderlich nachsteht. In Ermangelung von Analysen mag dabei nur bemerkt sein, dass beide letztgenannten Glassorten vor dem Spektroskop sich als unzweideutige Kaligläser documentirten.

Zum Schlusse sei noch gestattet, einige quantitative Versuche kurz anzudeuten, mittelst deren sich Jedermann von der Richtigkeit des Gesagten bezw. von dem Charakter einer gegebenen Glassorte sofort überzeugen kann.

a) Man halte die Mündung der zu prüfenden Röhren, Reagirgläser, Kochflaschen u. s. w. so über einen beliebigen Dampfstrahl, dass das im Innern sich condensirende Wasser frei abtropfen kann. Wo nicht im ersten Moment, so doch sobald das Glas sich einigermaßen erwärmt hat, werden diese Tropfen das rohest bereitete Lakmuspapier, desgl. Curcuma u. s. w. intensiv färben. Wenigstens darf versichert werden, dass dieser Erfolg bei keiner der zur Zeit erreichbaren Glassorten, bei keiner Art von Gefäss ausblieb; — mit alleiniger Ausnahme des Glases böhmischer Herkunft. Am intensivsten pflegt sich die Reaktion bei den gemeinhin gebräuchlichen (und

¹⁾ Es muss noch daran erinnert werden, dass an obigen Zahlen das Kölbchen (ebenfalls von böhmischem Glas) mit einem nicht näher festgestellten Betrage participirt; ein Fehler, der für 1. und 2. ersichtlich ohne jede Bedeutung, die Werthe sub 3 und 4 aber relativ schon stärker belasten dürfte.

tagtäglich zum Kochen gebrauchten!) Reagircylindern einzustellen, und wir stehen nicht an zu vermuthen, dass diese scheinbar so harmlosen Geräthe manche recht gröbliche Täuschung dürften zu verantworten haben.

b) Erhitzt man in einem Probirrohr nicht gar zu unbillig stark aber deutlich geröthete Lakmustinktur zum gelinden Sieden, so wird in längstens einigen Minuten dieselbe tief blau sein. (Der Einwurf, dass flüchtige Säuren hier mitsprechen könnten, lässt sich durch Controlversuche mit böhmischem Glase vermeiden. — Oder man erhitzt reines Wasser und vermischt erst nach dem Erkalten mit Lakmus.)

c) Man bringe in das frisch ausgespülte und noch von Wasser benetzte Gefäss ein Stück rothes Lakmuspapier, so dass es sich der Wandung anhaftet, und stelle sodann das Ganze an einen warmen Ort, etwa auf die Platte des Wasserbades, schwach geheizten Zimmerofens oder dergl. Binnen einer halben Stunde und oft schon viel früher wird man das Papier tief gebläut finden. Bei Anwendung empfindlichen Lakmuspapiers und genügender Zeitdauer (24 Stunden z. B.) gelangt man meistens zu diesem Resultat auch ohne alles Erwärmen.

d) Werden, wie dies sehr häufig geschieht, mit Wasser gespülte Gefässe in der Wärme getrocknet, so vermögen sie nachher selbst kalten Flüssigkeiten, die man (in nicht übergrosser Menge) hineinbringt, eine sehr entschieden alkalische Reaktion zu ertheilen. Bei gewissen Glassorten verräth sich übrigens die lösende Wirkung des Wassers schon durch die trübenden Flecken und Streifen, welche beim Eintrocknen der letzten Flüssigkeitsreste verbleiben.

Angesichts vorstehender Thatsachen, zusammengehalten mit den bedeutsamen Wahrnehmungen, die W. Fresenius über den Arsengehalt des Glases unlängst bekannt gab¹⁾, kann man sich immer weniger der Einsicht verschliessen, dass das Material für das unentbehrlichste Werkzeug des Chemikers zur Zeit meist nicht den Anforderungen entspricht, die daran gestellt werden sollten, und dass eine Abhülfe nach dieser Richtung in hohem Grade erstrebenswerth ist.

Poppelsdorf-Bonn, im December 1883.

Versuchsstation der landwirthschaftlichen Akademie.

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie 22, 397.

5. A. Reyhler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Silbernitrat, Ammoniak und Aldehyd.

Eine Verbindung dieser drei Constituenten hat schon Liebig in Händen gehabt. Wallach, Mixter und schliesslich C. Liebermann und A. Goldschmidt haben den Gegenstand weiter bearbeitet: es wurde die Substanz vollständig analysirt und zwei Modifikationen unterschieden, eine wasserfreie (Diäthylidenimid-Silbernitrat) und eine wasserhaltige. Diese Verbindungen sind für meine theoretischen Ansichten von solcher Bedeutung, dass ich die Untersuchung wiederholt und etwas weiter ausgedehnt habe.

Monoammoniaksilbernitrat und Aldehyd.

Wenn eine wässrige Lösung von 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Ammoniak mit ziemlich viel Aldehyd versetzt wird, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag. Dieser besteht aus Blättchen, welchen variirende Mengen anderer Krystallformen beigemischt sind. Die procentische Zusammensetzung ist denn auch keine constante. Es wurde in verschiedenen Präparaten gefunden:

	1	2	3	4	5
Silber . . .	41.56	41.87	41.99	41.13	40.96
Ammoniak .	12.80	11.99	12.71	—	—

Diammoniaksilbernitrat und Aldehyd.

I. Verbindung mit Krystallwasser.

Durch Zusatz von Aldehyd zu einer Lösung von Diammoniaksilbernitrat wurde ein nicht viel besseres Resultat erhalten. Der Niederschlag war äusserst mikrokrystallinisch, und enthielt 41.78 pCt. Silber. Aus der abfiltrirten Mutterlauge wurden neue Krystalle erhalten, mit einem Silbergehalte von 41.27 pCt.

Zur Bereitung reiner Substanz lässt sich folgende Methode mit bestem Erfolge anwenden. Etwa 100 ccm Silbernitratlösung ($\frac{3}{5}$ normal) werden mit 15 ccm Ammoniakflüssigkeit (4fach normal) versetzt, sodass wesentlich eine mässig concentrirte Lösung von Monoammoniaksilbernitrat vorhanden. Nach dem Entfernen des gefällten Silberoxyds durch Filtration wird Aldehyd zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich durch Schütteln nicht mehr leicht wieder auflöst. Weiterer

Zusatz eines zweiten Ammoniakmoleküls (15 ccm) veranlasst sodann die Ausscheidung von sechseckigen Blättchen, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet die reine Substanz darstellen.

Gewöhnlich ist der Niederschlag völlig weiss, und nicht von der Bildung eines Silberspiegels begleitet. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint er in Gestalt sechseckiger länglicher Blättchen. In Wasser ist er wenig, in Alkohol noch weniger, und in Aether fast nicht löslich. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen einen Silberspiegel aus.

Die trocknen Krystalle lassen sich im Gläschen ziemlich lange aufbewahren. Pulverisirt zersetzt sich die Substanz schon nach einigen Tagen: die Masse zeigt einen Stich ins Graue, wird feucht, und besitzt Aldehydgeruch. Sie kann schliesslich sogar einen Silberspiegel an den Wänden des Gläschens ausscheiden.

Zerstreutes Licht scheint keinen sehr grossen Einfluss auf die Substanz auszuüben.

Wenn die Substanz einige Zeit hindurch auf 100° erwärmt wird, tritt Bräunung und Zersetzung ein. Bei höherer, aber nicht sehr hoher Temperatur, schmilzt die Masse und verpufft. Das Schmelzen verhindert das Ausschleudern fester Produkte, sodass eine Silberbestimmung auf diesem Wege ohne Verlust ausführbar ist.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde aus folgenden Analysen hergeleitet:

	A	B ¹⁾	C ¹⁾	D	Berechnet für C ₄ H ₁₀ N ₃ O ₃ Ag + $\frac{1}{2}$ aq.
Silber	40.45	40.60	40.71	40.81	40.75
Ammoniakalischer Stickstoff	10.41	10.39	10.48	10.49	10.56
NO ₂	—	23.12	23.45	—	23.39
Kohlenstoff	—	—	18.16	—	18.11
Wasserstoff	—	—	4.90	—	4.20
Sauerstoff des Wassers	—	—	—	—	3.02
					100.03

¹⁾ Die Substanz B bestand aus Blättchen, denen selten Krystalle gedrängterer Form beigemischt waren. Die Substanz C hatte ein vollkommen homogenes Aussehen.

Das Silber wurde als Chlorsilber oder als Metall gewogen. Letztere Bestimmungsweise nimmt nicht viel Zeit in Anspruch. Die bei der Verpuffung der Substanz sich bildenden organischen Produkte werden in der Glühhitze verflüchtigt, und die rückständige Kohle verbrannt.

Das Ammoniak kann, unter Zugabe von Natriumchlorid direkt titirt werden.

Zur Bestimmung der Salpetersäure ist die Liebermann-Goldschmidt'sche Methode zu benutzen.

Die organische Analyse lässt sich leicht auf gewöhnlichem Wege ausführen.

Wenn man die gepulverte Substanz während etwa einer Stunde der Einwirkung eines trocknen Ammoniakstromes aussetzt, so bekommt man eine neue Verbindung, welche auf ein Atom Silber vier Atome ammoniakalischen Stickstoffs enthält. Diese Aufnahme von zwei Ammoniakmolekülen ist von einer nicht sehr bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet.

Ich erhielt folgende analytische Daten:

	Gewicht der Substanz	Silber (berechnet)	Stickstoff (titirt)	Verhältniss von Ag zu N
A	0.7768	0.3165	0.1617	108 : 55.18
B	0.3906	0.1591	0.0749	108 : 50.84
C	1.2037	0.4905	0.2576	108 : 56.71
E	0.9016	0.3674	0.1946	108 : 57.20

Das Gewicht des Silbers wurde aus dem der verbrauchten Substanz berechnet (Ag = 40.75 pCt.).

Der als Ammoniak vorhandene Stickstoff wurde, nachdem die Ammoniakatmosphäre durch Luft verdrängt worden war, durch Titration bestimmt.

Das theoretische Verhältniss von Silber zu Stickstoff ist

$$108 : 56 = (1 \text{ At. Ag}) : (4 \text{ At. N}).$$

Die grösseren Abweichungen von diesen Zahlen lassen sich theilweise aus der Abweichung im Silbergehalte der entsprechenden Substanz erklären. Das am besten stimmende Resultat wurde mit der reinen, vollständig analysirten Substanz C erhalten.

II. Wasserfreie Verbindung.

Diese erhält man nach A. Goldschmidt, wenn zu einer alkoholischen Lösung von Aldehyd und Ammoniak vorsichtig Silbernitratlösung hinzugefügt wird. Ich bediente mich folgender Proportionen:

Alkohol	250 ccm,
Aldehyd	20 »
Ammoniaklösung (vierfach normal) . . .	20 » = 4 Moleküle.
Silbernitratlösung ($\frac{3}{5}$ normal)	33 » = 1 »

Es entstand wirklich ein weisser Niederschlag, der aber so mikrokrystallinisch war, dass er unter bedeutender Vergrößerung fast amorph erschien.

Wenn aber ein etwas verdünnterer Alkohol und eine grössere Menge Ammoniak (6 bis 8 Moleküle) in Anwendung kamen, so schieden sich langsam grössere Krystalle aus. Der Niederschlag lieferte bei der Analyse theoretische Zahlen, bestand aber nicht aus sechsseitigen Blättchen, sondern aus Krystallkörnern, deren Form ich jedoch, bei Mangel an polarisirenden Hilfsapparaten, nicht näher bestimmen konnte.

Die wasserfreie Substanz wurde, wie gewöhnlich, mit Alkohol, Aether und trockener Luft gewaschen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	F	G	H	I	K	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
Silber	41.93	42.30	42.14	41.95	41.95	42.19
	—	42.15	—	—	—	—
Ammoniak- stickstoff .	10.85	10.94	—	—	—	10.94

Die Substanzen F und I waren sehr mikrokrystallinisch. Einzelne grössere Krystalle zeigten Blätterform. Diese Produkte schienen aber auch nicht ganz wasserfrei zu sein (nur 41.93 pCt. Silber).

Im Niederschlage K konnten beide Krystallformen, Blättchen und Körner deutlich neben einander erkannt werden. Letztere hatten die Oberhand. Am Reinsten war die Substanz G. Sie bestand aus lauter Krystallkörnern, welche unter dem Mikroskop deutlich erkennbar waren.

Ich habe demnach die reine Substanz in Körnern erhalten. Beimengung von Blättchen hatte eine Erniedrigung des Silbergehaltes zur Folge.

Die wasserfreie Verbindung wurde auch der Einwirkung trocknen Ammoniakgases ausgesetzt. Es wurde dabei soviel vom letzterem

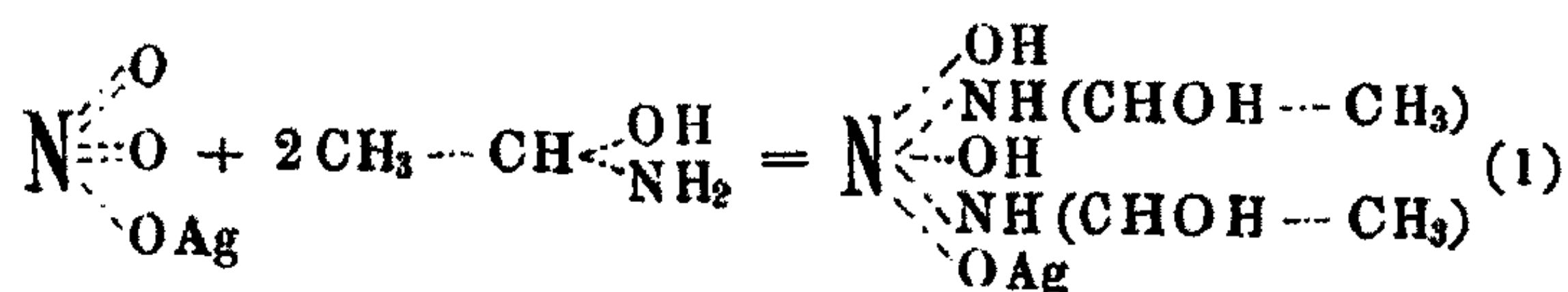
weiter aufgenommen, dass in der neuen Substanz auf ein Atom Silber vier Atome ammoniakalischen Stickstoffs durch die Analyse gefunden wurden. Es erhellt dieses aus folgenden Zahlen:

	Gewicht der Substanz	Silber (berechnet)	Stickstoff (titirt)	Vorhältniss von Ag zu N
H	1.2740	0.5376	0.2825	108 : 56.75
I	0.9931	0.4191	0.2230	108 : 57.46

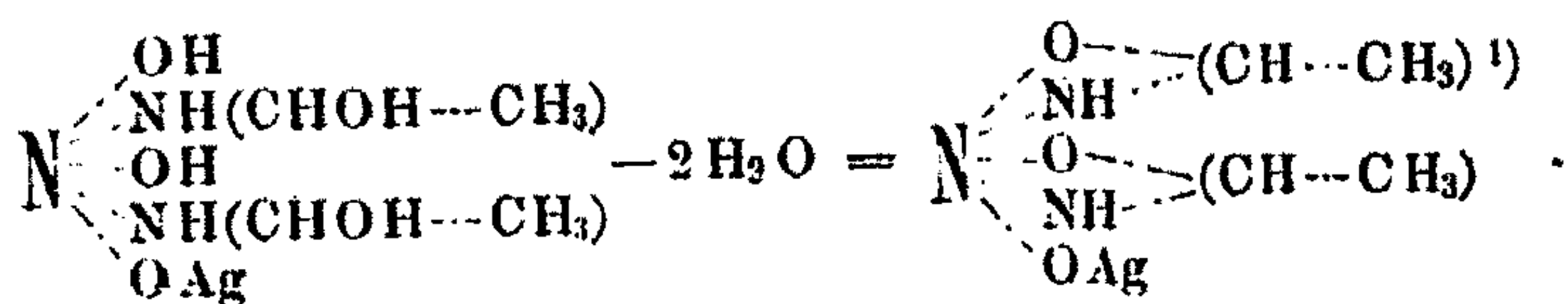
III. Theoretische Betrachtungen.

In der Abhandlung von C. Liebermann und A. Goldschmidt heisst es: »Die Verbindung $C_4H_{10}N_3AgO_3$ lässt sich als eine Doppelverbindung $2(C_2H_4 \cdot NH) + AgNO_3$ auffassen, wonach sie die Silbernitratverbindung des bisher unbekanntes Aethylidenimids $C_2H_4 \cdot NH$ ist. Wir haben ihr demnach obigen Namen (Aethylidenimid-Silbernitrat) gegeben, ohne indessen zu verkennen, dass sie auch noch anders wie als Doppelverbindung, z. B. als salpetersaures Diäthylidenimidsilber formulirbar ist.« Diesen zwei Auffassungen will ich eine dritte zur Seite stellen; und diese hat den Vortheil, dass sie diese ziemlich complicirten Verbindungen, ganz ähnlich den einfacheren Silberammoniakderivaten, in einheitlichen Formeln auszudrücken vermag.

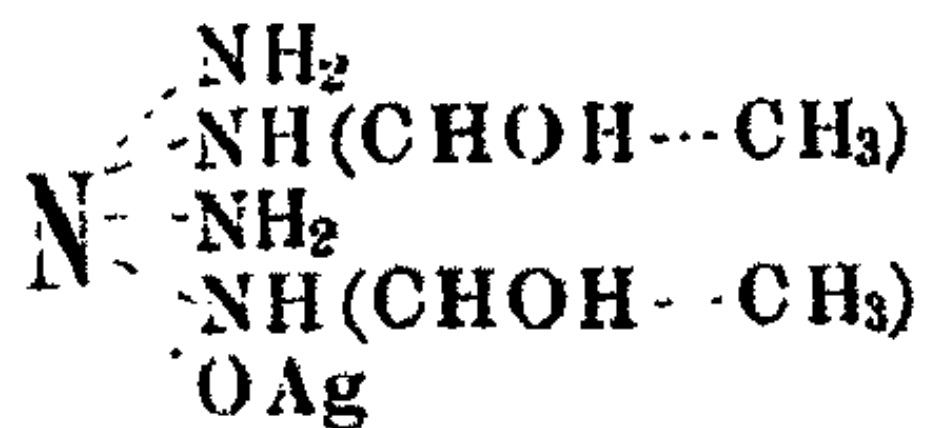
Wenn man das Aldehydammoniak, welches als $CH_3 - CH \begin{matrix} OH \\ \swarrow \\ NH_2 \end{matrix}$ zu formuliren ist, dem Silbernitrat gegenüber die Rolle eines Ammoniakmoleküls spielen lässt, so wird die Bildung folgenden Produktes leicht verständlich:



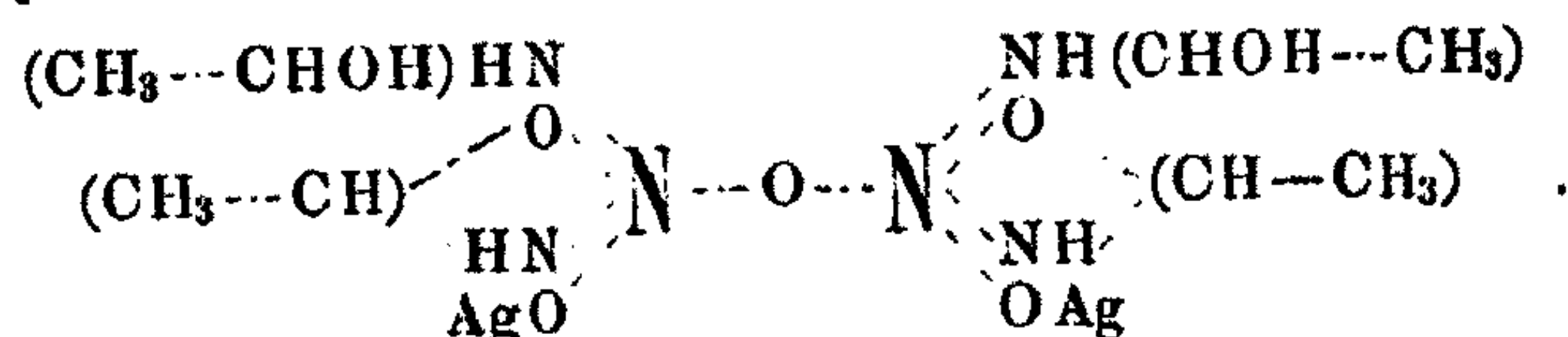
und dieses Produkt braucht nur zwei Moleküle Wasser abzugeben, um in die oben beschriebene wasserfreie Verbindung $C_4H_{10}N_3O_3Ag$ überzugehen. Ich nehme an, dass ein Säurehydroxyl und ein Alkoholhydroxyl ein Molekül Wasser ausscheiden und also eine Art intramolekularer Aetherification stattfindet.



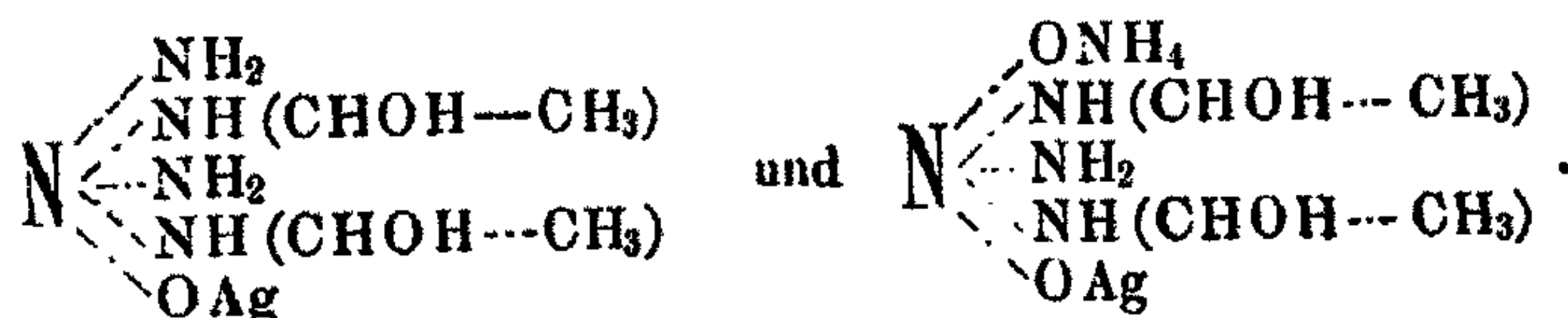
Durch Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak wird das abgespaltene Wasser ersetzt, und es entsteht die ammoniakreichere Verbindung:



Die Substanz mit $\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser ist dem Salpetersäurehydrat $[(\text{OH})_4 \text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{N} (\text{OH})_4]$ ähnlich zu formuliren, indem zwei Moleküle der Substanz (1) auf Kosten zweier Hydroxylgruppen 1 Molekül Wasser abgeben:

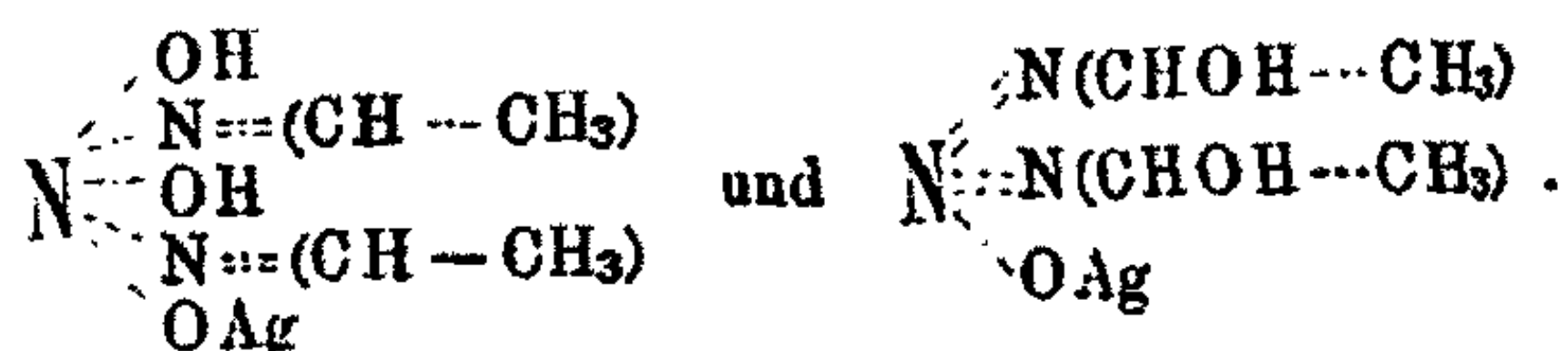


Durch Aufnahme von 4NH_3 spaltet sich diese Formel und es entstehen:



Ob diese ammoniakreicheren Verbindungen beständig, ob sie in wässriger Lösung existenzfähig, bleibe dahingestellt. Hauptsache ist, dass in denselben die angedeutete Menge Ammoniak gefunden wurde.

¹⁾ Man kann auch die Wasserabspaltung in anderer Weise geschehen lassen und kommt dann zu folgender Formel:



In der ersteren kommt die Anwesenheit des Aldehyds nicht mehr zum Ausdruck, in der zweiten scheint sogar die Salpetersäure verloren. In der von mir angenommenen Formel kommt, wie in den chemischen Eigenschaften der Substanz, der Einfluss eines jeden Constituenten zur Geltung.

Meine Studien über Silberammoniakverbindungen haben es mich versuchen lassen, in unitaren Formeln eine Reihe von Körpern zu erklären, welche bis jetzt allgemein zu den aus Moleküladditionen hervorgehenden gezählt wurden. In diesem Falle lässt sich meine Interpretation consequent durchführen. Ob sie auch allgemein anwendbar ist, wird erst durch weitere Studien über die Ammoniakverbindungen anderer Metalle entschieden werden.

Silberacetat und Ammoniak.

Es ist mir nicht gelungen das Monoammoniakderivat zu erhalten. Silberacetat bleibt zum grössten Theile ungelöst, wenn auf ein Molekül des Salzes ein Molekül Ammoniak zugefügt wird. Ist die Ammoniakflüssigkeit eine wässrige und wird zum Kochen erhitzt, so krystallisiren aus der abfiltrirten Lösung Nadeln heraus, deren Silbergehalt annähernd dem des Silberacetats entspricht (Ag = 64.40 pCt.; kein Ammoniak). Wird aber eine alkoholische Ammoniaklösung angewendet, so wird aus der abfiltrirten Lösung durch Aether ein Krystallniederschlag ausgefällt, der Diammoniak-Silbersalz enthält (Ag = 54.81 pCt., NH₃ = 13.50 pCt.).

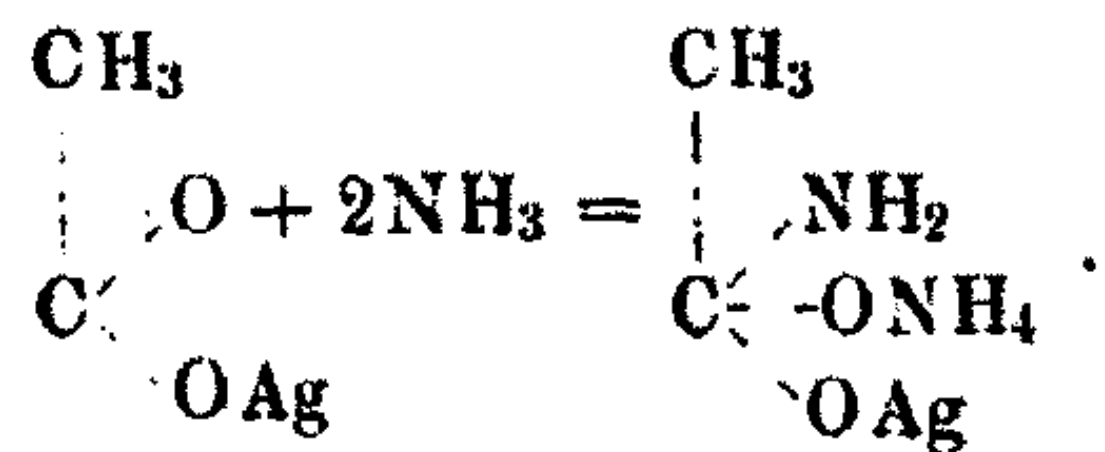
Das Diammoniak Silberacetat lässt sich leicht darstellen, wenn man über das essigsaure Silbersalz einen Strom trockenen Ammoniaks hinstreichen lässt. Die Absorption erfolgt rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung; es ist sogar zweckmässig die Stärke des Stromes anfangs zu mässigen, da sonst die Substanz an den zuerst angegriffenen Stellen schwarzbraune Zersetzungsprodukte liefert. Man erhält so eine weisse Substanz, welche an der Luft Ammoniak verliert, und in Wasser, unter Zurücklassung einer geringen braunen Trübung, leicht löslich ist.

Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks kann, unter Zusatz von Natriumchlorid, durch direkte Titration bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ Ag(NH ₃) ₂
C ₂ H ₃ O ₂ Ag = 1.0177 g		
Ag = 0.6581 g	53.73	53.73 pCt.
NH ₃ = 0.2079 g	16.97	16.92 »
C ₂ H ₃ O ₂ Ag = 0.9356 g		
Ag = 0.6050 g	53.73	53.73 »
NH ₃ = 0.1912 g	16.98	16.92 »
C ₂ H ₃ O ₂ Ag = 1.1376 g		
Ag = 0.7357 g	53.73	53.73 »
NH ₃ = 0.2329 g	17.00	16.92 »

Eine wässrige Lösung dieser Verbindung, der Luft ausgesetzt, verlor Ammoniak und schied nach mehreren Tagen Krystalle aus mit 64.23 pCt. Silber.

Die Anzahl der in diesem Falle aufzunehmenden Ammoniakmoleküle war theoretisch aus folgender Formel herzuleiten:



Diammoniaksilberacetat und Aldehyd.

In einer wässrigen Lösung von Diammoniaksilberacetat (mit trockenem $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ und vierfach normaler Ammoniakflüssigkeit hergestellt), entstand, nach Zugabe einer bedeutenden Menge Aldehyds, eine Fällung von weissen Krystallnadeln, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und bei etwa 50° getrocknet, einen Silbergehalt von 64.35 pCt. besaßen. Von Ammoniak war eine Spur zugegen.

In Wasser sehr wenig löslich, darin beim Kochen keinen Silber Spiegel erzeugend, war die Substanz leicht als unreines Silberacetat zu erkennen. Es wäre demnach anzunehmen, dass dem Diammoniaksilberacetat vom Aldehyd das Ammoniak entzogen werde. Eine Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak und Aldehyd kommt nicht zu Stande.

In einer vorläufigen Mittheilung habe ich ein sogenanntes Argentaminaldehydat angekündigt. Da ich damals mit zwar sehr concentrirtem, aber unreinem, säurehaltigem Aldehyd arbeitete, ist es sehr wohl möglich, dass die 64.30 pCt. Silber enthaltende Substanz ganz einfach verunreinigtes Silberacetat gewesen ist, denn es giebt Monoammoniaksilbernitrat mit nicht sehr viel reinem Aldehyd keine bedeutende Fällung. Ist aber der Aldehyd essighaltig, so sind die Bedingungen zur Bildung eines mit Silbernitrat, Ammoniak und Aldehyd verunreinigten Silberacetats erfüllt.

Brüssel, Universitätslaboratorium des Prof. de Wilde.

6. Svante Arrhenius: Ueber die Gültigkeit der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe.

(Eingegangen am 22. December.)

Die unter den Chemikern am meisten verbreitete Ansicht über die Constitution der Moleküle ist die folgende. Wenn man der Einfachheit wegen annimmt, dass die Moleküle aus zwei verschiedenen Theilen zusammengesetzt sind, so üben diese Theile eine gegenseitige Attraktion auf einander aus, in derselben Weise wie zwei schwere Massen. Diese Theile seien A und B, wo A und B äquivalent sind. Wenn dann 2 B mit einem A zusammengeführt sind, so muss das A auf die beiden B dieselbe Einwirkung haben, woraus folgt, dass A beide B attrahirt und ein Molekül AB_2 gebildet wird. Man sieht leicht ein, dass nach dieser Auffassung die Zusammensetzung eines aus den Theilen A und B bestehenden Körpers nicht unveränderlich sein kann, ein Schluss, zu dem auch Berthollet von denselben Prämissen geführt wurde. Da nun die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Körper allgemein angenommen ist, so sagt man, um diese Schwierigkeit zu vermeiden, dass die Attraktion der Körpertheilchen eine elektive sei, so dass z. B. A nur ein einziges B zur Zeit anziehen kann. Dies ist aber eine *Contradictio in adjecto*, denn es ist unmöglich einzusehen, wie die Attraktion zwischen zwei Körpern durch die Anwesenheit eines dritten aufgehoben werden kann. Wenigstens streitet es gegen die Principien der Mechanik.

Nehmen wir dagegen an, dass die Theile A und B die Ionen des Elektrolyten AB sind, so gestaltet sich die Sache ganz anders. A und B sind dann mit Elektrizitätsmengen $+e$ und $-e$ vereinigt. Befinden sich nun zwei B in der Nähe von einem einzigen A, so wird sich A mit dem einen B, gleichgültig welchem, vereinigen; und da im Innern eines Körpers keine freie Elektrizität bestehen kann, so wird das andere B seine Elektrizität abgeben, und diese geht dann nach der Oberfläche der Flüssigkeit, in welcher sich A und B im allgemeinen befinden. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der Elektrolyten ist die Folge einer solchen Anschauung.

Wenn zwei solche Moleküle A_1B_1 und A_2B_2 ihre Ionen unter sich vertauschen, so bilden sich die Körper A_1B_2 und A_2B_1 . Ist dann A, von derselben Art wie A_1 , und ebenso B, von derselben Art wie B_1 , so wird der schliessliche Zustand derselbe sein wie der anfängliche, und es kann keine Arbeit nöthig sein, um diese Veränderung hervorzubringen. Dass eine solche Vertauschung der Ionen im Innern des Elektrolyten ohne Arbeitsleistung vorgeht, ist bekanntlich der Inhalt der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Auf Grundlage solcher

Ansichten habe ich eine Theorie der chemischen Vorgänge in Elektrolyten aufgebaut, und eine hierauf bezügliche Abhandlung befindet sich gegenwärtig in der Presse und wird bald in dem Bihang til Svensk Vetenskaps-Akademiens Handlingar Bd. 8 N^o 13—14 erscheinen.

Was mich jetzt veranlasst, mich über diese Frage zu äussern, ist die Thatsache, dass Hr. Dr. Hans Jahn in zwei Schriften, nämlich »Die Elektrolyse« (Wien 1883) und »Elektrolytische Studien« (diese Berichte XVI, 2449) die Richtigkeit der genannten Hypothese angezweifelt hat. Die Gründe seines Zweifels sind hauptsächlich die folgenden. Die Hypothese sei im Streit mit dem Verlaufe der chemischen Reaktionen, wie diese nach der Guldberg-Waage'schen Theorie dargestellt sind. In meiner citirten Arbeit habe ich im Gegentheil gezeigt, dass diese Hypothese mit den wirklichen chemischen Vorgängen in vollem Einklang steht. Weiter sagt Hr. Jahn: »Das Argument, das man gewöhnlich ins Feld führt, der Strom könne keine Arbeit zur Ueberwindung der Affinität leisten, da schon die schwächsten Ströme eine Zersetzung bedingen können, beweist nichts« (l. c. p. 107). Da es aber unlängbar sein dürfte, dass schon die geringste Potentialdifferenz hinlänglich ist, um die Moleküle des Elektrolyten zu zersetzen, so scheint das von Hrn. Jahn angegriffene Argument nichtsdestoweniger vollgültig zu sein. Er gründet seine besten Beweise auf die Thatsache, dass die an den Polplatten des Voltameters ausgeschiedenen Ionen eine elektromotorische Kraft erregen; und dies streitet keineswegs gegen die erwähnte Hypothese, welche sich nur auf das Verhalten der unzersetzten Elektrolyten bezieht. — Andere Einwände gegen die Gültigkeit der Hypothese sind von Hrn. Hittorf hervorgehoben, aber in meinem citirten Aufsätze bereits widerlegt.

Zuletzt wollen wir die in der Arbeit »Elektrolytische Studien« von Hrn. Jahn ausgesprochenen Ansichten ein wenig näher betrachten. Der Strom muss zwei Arten von Arbeit leisten, erstens »chemische Arbeit, insofern der Strom die Affinität der Ionen zu einander so weit zu lockern hat, dass sie sich von einander trennen können, und zweitens »physikalische Arbeit, insofern der Leitungswiderstand des Elektrolyten zu überwinden ist. Das Faraday'sche Gesetz verlangt nun, dass bei der Zerlegung chemisch äquivalenter Mengen verschiedenartiger Elektrolyte gleich grosse Mengen von Elektrizität verbraucht werden; die Batterie muss mithin in allen Fällen gleich grosse Verluste an lebendiger Kraft erleiden, gleichviel welchen Elektrolyten der Strom durchfließt, so lange die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Ionen chemisch äquivalent sind.«

Der von Hrn. Jahn wiederholt begangene Fehler besteht darin, dass er annimmt, eine Elektrizitätsmenge sei einer Arbeit oder einer Wärmemenge analog.

So verhält es sich aber durchaus nicht, denn eine Arbeit (und somit eine Wärmemenge) ist dem Produkte von einer Elektrizitätsmenge und einer elektromotorischen Kraft analog, wie dies jedem Physiker wohlbekannt ist.

Sei nun P die elektromotorische Kraft der Polarisation, die durch das Ausführen der Ionen an den Polplatten erregt wird, und r der Widerstand des Elektrolyten. Es bezeichne ferner i die Intensität des Stromes, und dm eine den Elektrolyten durchströmende elementare Elektrizitätsmenge. Die im Zeitelemente geleistete Arbeit dW ist alsdann:

$$dW = \lambda(P + ir)dm^1)$$

und die Arbeit in einem beliebigen Zeitraume t_0 bis t_1

$$W = \lambda \int_{t_0}^{t_1} (P + ir) \frac{dm}{dt} dt,$$

wo m und $(P + ir)$ im Allgemeinen Funktionen der Zeit sind. Nimmt man der Einfachheit wegen $\frac{dm}{dt}$ und ebenso $(P + ir)$ constant an, so ist

$$\frac{dm}{dt} = i \quad \text{und} \quad W = (P + ir)i(t_1 - t_0)\lambda.$$

Sollen nun äquivalente Mengen von den Elektrolyten zersetzt werden, so muss, nach dem Faraday'schen Gesetze, die Quantität $\lambda i(t_1 - t_0)$ constant (= K) sein. Die totale Arbeit wird dann:

$$W = (P + ir)K.$$

Da nun P nahezu constant ist, dagegen i und r innerhalb der weitesten Grenzen variiren können, so ist es wohl möglich, dass in einem einzelnen Falle W constant ist, wie Hr. Jahn es fordert; im Allgemeinen verhält es sich aber nicht so. Ein sehr einfaches Beispiel wird dies verdeutlichen.

Wenn man in die Strombahn einer kräftigen Batterie einmal ein einziges Voltmeter, und das zweite Mal zwei Voltmeter nach einander einschaltet, in beiden Fällen dieselbe elektrolytische Flüssigkeit anwendet, und ferner die Widerstände so regulirt, dass theils der Gesamtwiderstand beider Voltmeter im letzteren Falle derselbe ist, wie der Widerstand des einzigen Voltmeters im ersteren Falle, theils auch die Stromstärke in beiden Fällen dieselbe wird (was immer möglich ist), so wird folgendes eintreffen. In derselben Zeit wird dieselbe Elektrizitätsmenge im ersteren Falle ein Aequivalent, im letzteren zwei Aequivalente desselben Elektrolyten zersetzen. Und doch ist die physikalische Arbeit in beiden Fällen dieselbe, da der

¹⁾ Wo λ eine absolute Constante ist, abhängig von den Einheiten, in welchen die in dieser Gleichung vorkommenden Grössen ausgedrückt sind.

Widerstand sich nicht geändert hat. Sodann muss, nach Hrn. Jahn's Ansichten, dieselbe Arbeit erforderlich gewesen sein, um die beiden Aequivalente des letzteren Falles, wie um das einzige Aequivalent des ersteren Falles zu zerlegen. Dies ist aber, wie Jedermann ersieht, ungerührt.

Das Gesagte könnte genügen um den Werth der Ansichten des Hrn. Jahn richtig schätzen zu lehren; und mehr der Curiosität wegen citiren wir noch folgenden Ausspruch (S. 2452). »Da nun der erste (physikalische) Antheil der Wärmeentwicklung nach unseren ersten Versuchen der Affinität der Ionen zu einander umgekehrt proportional ist, der letztere (chemische) dagegen jedenfalls direkt proportional, so muss die Summe beider, d. h. gesammte in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge für alle Salze constant sein.«

Wenn die Affinität der Ionen zu einander (d. h. die durch die Vereinigung beider Ionen frei werdende Wärmemenge) mit A bezeichnet wird, so ist nach dem Vorhergehenden die erste Wärmemenge $= \frac{K}{A}$, und die zweite gleich $K_1 A$, wo K und K_1 Constanten sind. Dann ist nach Hrn. Jahn:

$$\frac{K}{A} + K_1 A = K_2$$

wo K_2 eine dritte Constante ist. Diese Gleichung, nach A aufgelöst, giebt

$$A = \frac{K_2}{2K_1} \pm \sqrt{\frac{K_2^2}{4K_1^2} - \frac{K}{K_1}}$$

Vorausgesetzt nun, dass A nicht imaginär (!) wird, so kann A nur den einen oder anderen von zwei reellen und constanten Werthen (A , oder K_2) annehmen. Das heisst: Die durch die Vereinigung zweier Ionen zu einem Molekül frei werdende Wärmemenge ist entweder gleich A , oder gleich A_2 , wo A_1 und A_2 zwei Constanten sind, der Elektrolyt sei ein beliebiger. Dass dies mit der einfachsten Erfahrung im Widerspruch steht, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Hiermit glaube ich gezeigt zu haben, dass die von Hrn. Jahn aus solchen Voraussetzungen gefolgerten Einwendungen gegen die Clausius-Williamson'sche Hypothese auch nicht die aller geringste Bedeutung haben können. Im Gegentheil wird diese Hypothese ohne Zweifel auch von den Chemikern allgemein angenommen werden, wie sich bereits die meisten Physiker derselben anschliessen, und wird voraussichtlich ein mächtiger Hebel zur Entwicklung und Hebung der chemischen Wissenschaft sein.

7. C. Böttinger: Condensation zu Pyridinderivaten.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren habe ich in einer Abhandlung, welche in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* abgedruckt wurde (Bd. 208, 122. Seite), meine Erfahrungen über die Condensationen der Brenztraubensäure mitgetheilt, mich in derselben auch über die Bildungsweise der Uvitoninsäure ausgesprochen. Ich zeigte, dass die Bildung dieser Substanz aus Brenztraubensäure nur möglich ist, wenn Wasserstoff austritt, der aber nicht frei, sondern zur Reduktion gewisser Moleküle Brenztraubensäure verwendet wird. Ich wies darauf hin, dass die Ausbeute an Uvitoninsäure nicht vermehrt wird, wenn ein Gemisch von Aldehydammoniak und imidobrenztraubensaurem Ammoniak¹⁾, denn wie ich nachgewiesen habe, entsteht bei der Reaktion etwas Aldehyd, so behandelt wird, wie imidobrenztraubensaures Ammoniak behandelt werden muss, wenn daraus Uvitoninsäure entstehen soll. Die erwähnte Reaktion, nämlich die gleichzeitige Condensation gemischter Aldehyde und Ketone mittelst Ammoniak zu pyridinartigen Verbindungen, ist später von A. Hantzsch mit grossem Vortheil verwerthet worden (*Annalen* 215, Bd. 1). Auch in der neuen Abhandlung des Hrn. A. Hantzsch über die Condensation des Acetessigäthers (*Annalen* 222, Seite 44 und 45) finden sich Ansichten ausgesprochen, welche grosse Aehnlichkeit haben mit meinen in derselben Zeitschrift (*Annalen* Bd. 208) niedergelegten Vorstellungen. Ich weise auf diesen Gegenstand hin, weil Hr. A. Hantzsch meine Arbeit nicht gelesen zu haben scheint.

Schon lange ist es mein Bemühen gewesen, die Gewinnungsweise der Uvitoninsäure zu vereinfachen und die Ausbeute zu verbessern und habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt, welche bezweckten, den bei ihrer Bildung austretenden Wasserstoff hinwegzunehmen, damit er Brenztraubensäure nicht reduciren und der gewünschten Reaktion entziehen kann. Ich übergehe diese Versuche, da ich meinen Zweck nicht erreichte, mit einer Ausnahme. Es betrifft diese das Verhalten des Broms.

Behandelt man nämlich die gelbe wässrige Lösung des rohen imidobrenztraubensauren Ammoniaks (*Annalen* 208, Bd. 136) mit Bromdämpfen, so werden dieselben unter heftiger Reaktion verschluckt. Es entweicht aus der sich stark erhitzenden, deshalb zu kühlenden Flüssigkeit Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird heller, endlich farblos.

¹⁾ Wird ein Gemisch von Acetessigäther und Brenztraubensäure mit alcoholischem Ammoniak versetzt, so reagirt jede dieser Substanzen für sich. Der Acetessigäther liefert einen schön krystallisirenden Körper.

Sobald in derselben überschüssiges Brom vorhanden ist, wird sie gelb und scheidet alsbald ein lichtgelbes Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit Wasser farblos und bromfrei zurückbleibt, beim Erhitzen mit Kalk reichlich Dämpfe vom Geruch des Pyridins entwickelt und wie die Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes zeigten, nichts anderes als Uvitoninsäure ist.

Die von der Uvitoninsäure¹⁾ getrennte Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Aether entzieht ihr ausserdem ein farbloses, bromhaltiges Oel, welches grösstentheils in Wasser löslich ist. In Lösung geht vielleicht mit etwas Dibromaldehyd verunreinigter Tribromaldehyd, zurück bleibt Bromoform.

Aus der Bildung dieser bromhaltigen Abkömmlinge der Brenztraubensäure geht hervor, dass nur ein Theil derselben in Uvitoninsäure umgewandelt wird, weshalb auch schwer entschieden werden kann, ob das Brom in der gewünschten Weise eingewirkt hat.

Worms a/Rh., den 4. Januar 1884.

8. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit²⁾ veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther und erwähnte am Schluss derselben, dass ich unter anderem mit ähnlichen Versuchen über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther beschäftigt wäre. Ich werde jetzt kurz die Resultate angeben, die ich bei diesen Versuchen bekommen habe.

Trimethylen dicarbonsäureäther.

9 g Natrium wurden in 90—100 g absolutem Alkohol gelöst und dann unter Abkühlung mit einem Gemisch von 30 g Malonsäure-

¹⁾ Versetzt man die Uvitaminsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher die Uvitoninsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden worden ist, mit Brom, so entsteht ein gelber, zusammengebackener, Brom und Stickstoff enthaltender Niederschlag in geringer Menge, welcher beim Erhitzen mit Kalk den Geruch nach Pyridin entwickelt und sich in Ammoniak mit brauner Farbe auflöst. Dem Ameisensäure enthaltenden Filtrat entzieht Aether ein gelbes Oel, welches beim Versuch, es zu destilliren, zunächst Bromoform und Bromal übergehen lässt, sich dann unter Wasser- und nach Dibromaldehyd riechendem Oel-Abspaltung zersetzt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3136.

äther und 36 g Aethylenbromid versetzt. Es bildet sich sofort eine fast feste wachsartige Masse, welche aber unter beträchtlicher Erwärmung bald wieder flüssig wird. Das Gemisch wird dann in einer Selterswasserflasche 20 Stunden auf 100° erhitzt, wobei es gewöhnlich neutral wird. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein gelbgefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Zwischen 180° und 230° geht etwa die Hälfte über, doch bleibt immer eine sehr beträchtliche Quantität einer dunkelbraunen Masse zurück, welche wahrscheinlich das Produkt der Einwirkung zweier Moleküle Aethylenbromid auf ein Molekül Malonsäureäther ist. Die Fraktion 180—230° wird dann nochmals entweder mit einer Colonne, oder aus einem Fraktionskolben mit sehr langem Halse mehrmals sehr langsam fraktionirt.

Schliesslich bekommt man ein Oel, das constant bei 203—210° übergeht, aber immer noch beträchtliche Mengen von unverändertem Malonsäureäther enthält, welcher auf diesem Wege nicht zu entfernen ist.

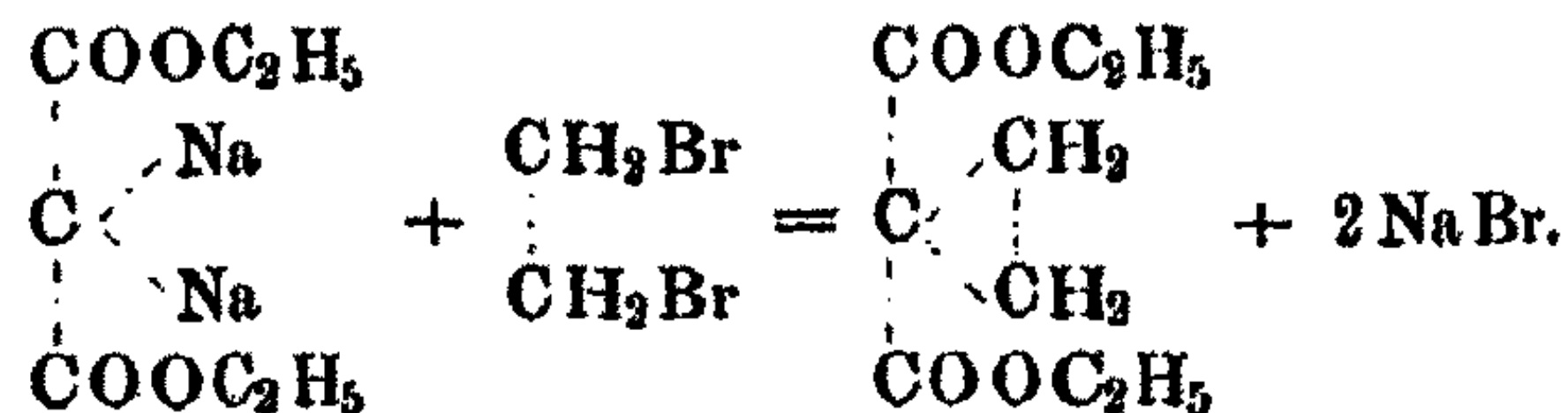
Die Trennung der beiden Aether gelang indessen durch Ueberführung des Malonsäureäthers in den hochsiedenden Benzylmalonsäureäther. Zu diesem Zweck wurde zunächst durch die Analyse der Gehalt der Flüssigkeit an Malonsäureäther bestimmt, welcher etwa 15—20 pCt. betrug. Dann wurde zu derselben die nöthige Menge Natrium, um Natriummalonsäureäther zu bilden, hinzugefügt — auf 20 g Oel 0.5 g Natrium in Alkohol gelöst — ferner 2.5 g Benzylchlorid und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Das Produkt wird darauf mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen sehr vorsichtig fraktionirt. Es gelingt so den bei 300° siedenden Benzylmalonsäureäther fast vollständig von dem Trimethyldicarbonsäureäther, welcher bei 206—208° siedet, zu trennen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		
Ber. für			Gefunden
			I. II.
C	58.07	57.66	57.90 pCt.
H	7.52	7.82	7.81

Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gab:

Gefunden: $D = 6.32$
 Berechnet: $D = 6.43$ für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Es war also Trimethylendicarbonsäureäther. Derselbe entsteht aus Natriummalonsäureäther und Aethylenbromid nach der folgenden Gleichung:



Dieser Aether bildet ein farbloses angenehm etwas nach Malonsäureäther riechendes Oel, was vielleicht davon herrührt, dass die letzten Spuren Malonsäureäther auch nach dem beschriebenen Verfahren sehr schwer zu entfernen sind. Er siedet bei 206—208° bei 720 mm.

Trimethylendicarbonsäure.

Um die entsprechende Säure zu bekommen wurde der reine Aether mit einem Ueberschuss einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei er vollständig verseift wird.

Die Lösung des Kaliumsalzes wird dann fast zur Trockene eingedampft, um allen Alkohol zu entfernen, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit einem Ueberschuss von Säure versetzt und die Flüssigkeit so lange mit Aether extrahirt, bis eine Probe des ätherischen Auszuges beim Verdunsten keine Säure mehr hinterlässt. Dann wird derselbe mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei man eine farblose, bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit bekommt. Die so erhaltene Krystallmasse wird zur Entfernung von etwas anhaftendem Oel zunächst auf einem Thonteller ausgebreitet und dann in wenig Aether gelöst, woraus beim Verdunsten die Säure sehr schön krystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren bekommt man die Säure rein.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	
Ber. für		Gefunden
		I. II.
C	46.15	45.87 45.63 pCt.
H	4.62	4.87 4.76 »

Die Substanz ist also die Dicarbonsäure des Trimethylens. Dieselbe schmilzt bei 140—141° und zersetzt sich langsam bei 160° unter Kohlensäureabspaltung, viel rascher bei 200°. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich, viel leichter als in Aether, daher gelingt es

nur schwer die Säure der wässrigen Lösung mittelst Aether vollständig zu entziehen. Brom wirkt in der Kälte auf die trockene Säure nur sehr langsam ein, beim Erwärmen verschwindet die Farbe, jedoch stets unter Bromwasserstoffentwicklung. Auch die wässrige Lösung der Säure entfärbt Brom nur beim Erwärmen unter Bildung von Bromwasserstoffsäure. Um das Silbersalz darzustellen wurde die reine Säure in einem Ueberschuss von verdünntem Ammoniak gelöst, einige Zeit über Schwefelsäure im vacuo stehen gelassen, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, und dann mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, und ist in Wasser etwas löslich.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab die folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_5H_4O_4Ag_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	17.44	16.95	16.89 pCt.
H	1.16	1.24	1.14 »
Ag	62.79	63.07	62.87 »

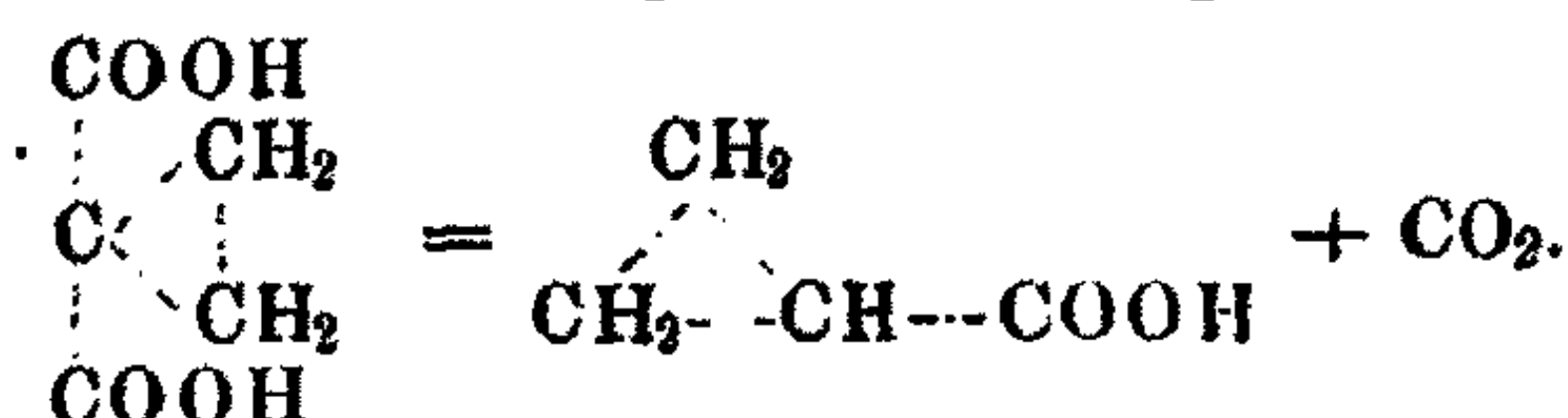
Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz sehr leicht unter Verpuffung, so dass es ausserordentlich schwer zu analysiren ist.

Trimethylenmonocarbonsäure.

Erhitzt man Trimethyldicarbonsäure in einem Oelbade auf 210° , so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und es destillirt ein farbloses sauer riechendes Oel über unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes. Bei der nachfolgenden Destillation des Destillats geht fast alles bei $180-195^\circ$ über und nach oft wiederholtem, sehr vorsichtigem Fractioniren lässt sich die neue Säure ganz rein erhalten, als eine bei $188-190^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

Ber. für	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH-COOH \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.81	55.67	55.49 pCt.
H	6.98	7.23	7.36 »

Diese Säure entsteht aus der Dicarbonsäure durch die Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



Trimethylenmonocarbonsäure bildet ein farbloses, schwach riechendes Oel, etwas löslich in Wasser. Sie löst sich in Ammoniak leicht

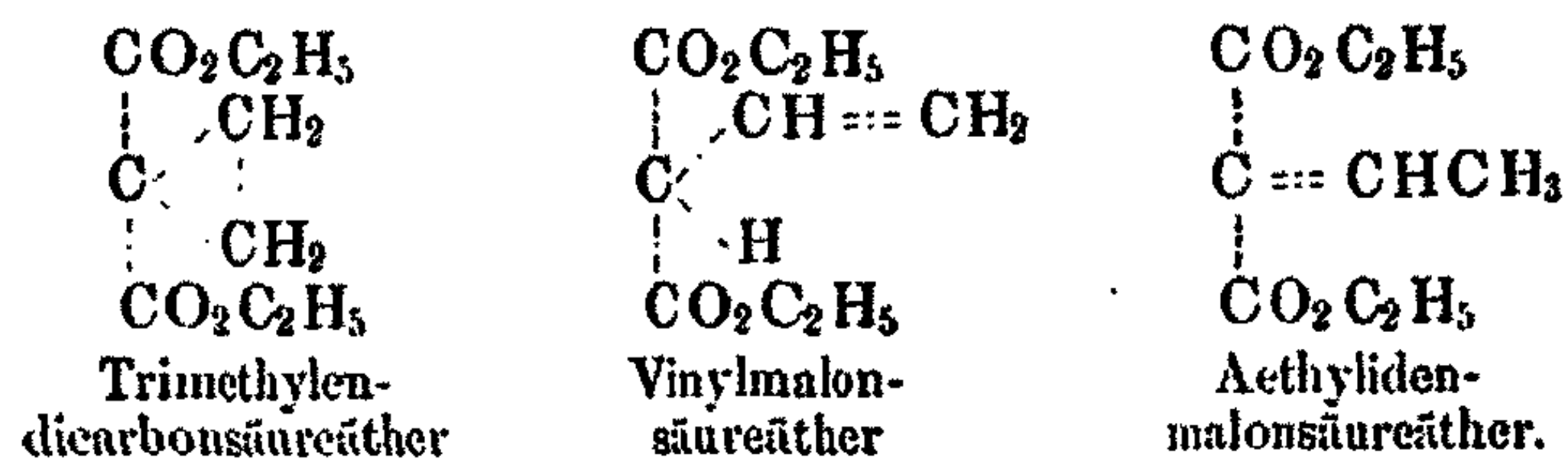
unter Erwärmung auf, und treibt Kohlensäure aus einer Lösung von kohlensaurem Natron aus. Das Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in Blättchen.

Das Silbersalz wird aus dem Ammoniaksalz auf Zusatz von Silbernitrat als ein weisser, amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag gefällt, der lichtbeständig ist. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Ber. für $C_4H_5O_2Ag$	Gefunden
C	24.87	24.59 pCt.
H	2.59	2.72 »
Ag	55.96	55.83 »

Dieses Salz giebt beim vorsichtigen Erhitzen ein leichtflüchtiges Oel ab, unter nur unbedeutender Verkohlung. Wahrscheinlich ist dieses das Anhydrid der Säure, da es beim Kochen mit Wasser eine stark sauer reagierende Flüssigkeit bildet. Brom wirkt auf Trimethylenmonocarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen verschwindet die Farbe, aber stets unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung, selbst wenn ein bedeutender Ueberschuss von der Säure vorhanden ist. Es scheint also, dass die Monocarbonsäure sowohl wie die Dicarbonsäure des Trimethylens sich anders verhalten, wie das von Freund (Monatsheft 1882, S. 625) durch die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid erhaltene Trimethylen, welches beim Erhitzen mit Brom gesprengt werden soll unter Regenerirung von Trimethylenbromid.

Im Obigen ist die Annahme gemacht worden, dass das Produkt der Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther ein Trimethylderivat ist. Die Bestimmung der Dampfdichte ist hierfür kein ausreichender Beweis, da es drei isomere Verbindungen giebt, welche bei dieser Reaktion entstehen könnten, nämlich



Das Verhalten des Aethers und seiner Derivate liefert indessen diesen Beweis in unwiderleglicher Weise. Eine Vinylmalonsäure müsste Brom mit Leichtigkeit addiren, was, wie oben angegeben, nicht der Fall ist. Der Aethyldenmalonsäureäther, welcher durch Umlagerung entstehen könnte, ist ferner schon von Komnenos¹⁾ darge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 145.

stellt worden, und zeigt ganz andere Eigenschaften. So gelang es diesem Chemiker z. B. nicht, durch Verseifung des Aethers die Aethy- liden- Di- oder Monocarbonsäure darzustellen. Die Existenz eines Trimethylenringes in den beschriebenen Verbindungen dürfte hierdurch wohl als nachgewiesen erscheinen.

Mit der weiteren Untersuchung der Trimethylen- sowohl wie der Tetramethylen-Derivate bin ich noch beschäftigt. Leider wird es wahr- scheinlich einige Zeit dauern bis ich Versuche zur Isolirung der freien Kohlenwasserstoffe, Tetramethylen und Trimethylen, anstellen kann, da die Darstellung der entsprechenden Monocarbonsäure wegen der geringen Ausbeute sehr mühsam ist.

Zu gleicher Zeit hoffe ich mittelst Propylenbromid, Chloracetyl- chlorid, Chloraceton u. s. w. andere ähnliche Ringschliessungen bewerk- stelligen zu können.

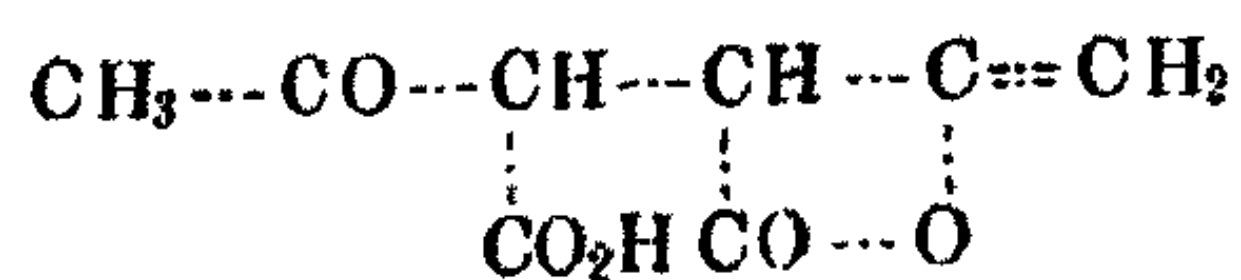
9. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoyl- essigsäure.

(Zweite Mittheilung.)¹⁾

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wir in der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand eine Reihe von einfachen Derivaten der Benzoylessigsäure beschrieben haben, in denen die vertretbaren Wasserstoffatome dieser Säure durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt sind, wollen wir im Folgenden unsere Beobachtungen über einige complicirtere Abkömmlinge derselben, welche als die aromatischen Repräsentanten der Carbopyrotritisäure und der Dehydracetsäure angesehen werden können, mittheilen.

Die Benzoylessigsäure eignet sich zum Studium dieser Körper- klasse viel besser als die Acetessigsäure, weil, abgesehen von der grösseren Neigung zum Krystallisiren, welche allen Benzolabköm- mlingen eigenthümlich ist, die Beständigkeit der Phenylgruppe den Verlauf der Reaction klarer zu Tage treten lässt. So hat z. B. Harrow²⁾ die Carbopyrotritisäure in folgender Weise formulirt:

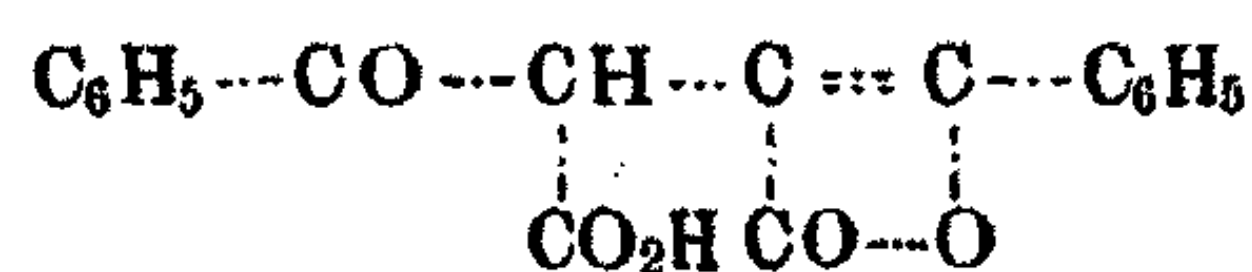


¹⁾ I. Mittheilung diese Berichte XVI, 2128.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

und angenommen, dass die eine Methylgruppe durch Wasserstoffverlust bei der Bildung dieser Säure eine aktive Rolle spielt.

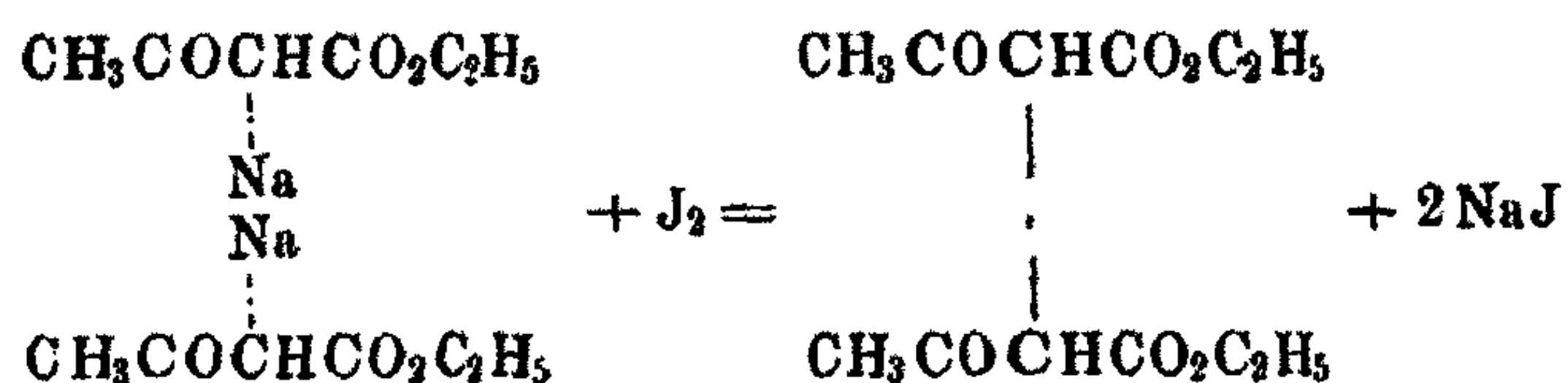
Dies ist zwar nach den auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen von vornherein wenig wahrscheinlich, indessen dürfte der Beweis des Gegentheils ziemlich schwer zu führen sein. Betrachtet man nun die entsprechende vom Benzoylessigäther abgeleitete Substanz, so ergibt sich sofort die Nothwendigkeit die Harrow'sche Formel in folgender Weise zu verändern:



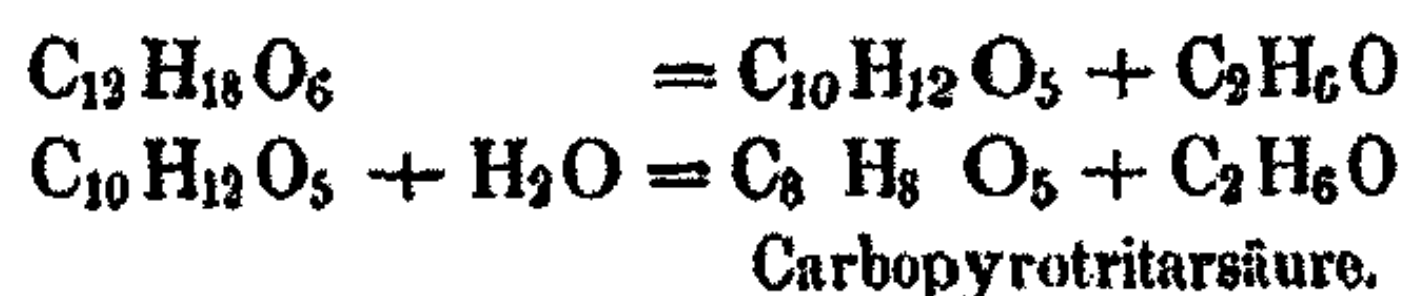
und es wird in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung der Carbopyrotitarsäure die Methylgruppe intakt bleibt.

§ I. Derivate der Dibenzoylbernsteinsäure.

Harrow¹⁾ hat bekanntlich bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Natracetessigäther entsprechend folgender Gleichung Diacetylbernsteinsäureäther erhalten:



Dieser Aether verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Molekül Alkohol unter Bildung des Carbopyrotitarsäureäthers, welcher durch längeres Kochen verseift wird und Carbopyrotitarsäure liefert:



Genau ebenso verhält sich der Benzoylessigäther.

Diäthyläther der Dibenzoylbernsteinsäure.

4.7 g trockner Natriumbenzoylessigäther wurde mit wasserfreiem Aether fein zerrieben und dann mit einer ätherischen Lösung von 2.8 g Jod allmählich versetzt. Die Farbe des Jodes verschwindet zuerst schnell, später langsamer. Zur Entfernung eines kleinen Ueberschusses wurde die Flüssigkeit darauf mit etwas Quecksilber geschüttelt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

und abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige, bald erstarrende Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den reinen Aether der Dibenzoylbernsteinsäure in farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 125—126° lieferte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{22}H_{22}O_6$.

	Gefunden	Berechnet
C	68.82	69.11 pCt.
H	6.06	5.76 »

Die Substanz färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zuerst olivengrün, dann bräunlich roth und löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe.

Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Kocht man den Aether 24 Stunden mit 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, so erhält man eine braunschwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen das Reaktionsprodukt als halbfeste Masse abscheidet. Sodalösung entzieht demselben eine Säure, welche durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt wurde. So erhalten bildet die neue Säure kleine Nadeln, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle eine bräunliche Färbung behielten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 230°, und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{18}H_{12}O_5$ übereinstimmen.

	Bor. für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.13	69.74	70.42	69.85 pCt.
H	3.89	3.96	4.07	4.04 »

Wie man hieraus ersieht, enthält die neue Säure ein Molekül Wasser weniger als die Dibenzoylbernsteinsäure. Bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Aether der letzteren hat also ausser der Verseifung noch eine Wasserabspaltung stattgefunden, genau in derselben Weise wie es Harrow bei dem Aether der Diacetylbernsteinsäure beobachtet hat, so dass man berechtigt ist, die vorliegende Substanz als eine Carbopyrotritar Säure zu betrachten, in der zwei Methylgruppen durch Phenyl ersetzt sind. Da nun Harrow nachgewiesen hat, dass die Carbopyrotritar Säure eine einbasische Lactonsäure ist, welche durch Kochen mit Alkalien in eine zweibasische Säure übergeht, so musste die in Rede stehende Säure ein gleiches Verhalten zeigen. Wir haben indessen bisher nur Salze der zweibasischen Säure darstellen können, woraus hervorgeht, dass die Wasseraufnahme bei der aromatischen Verbindung leichter vor sich

geht als bei der fetten, bemerken dabei jedoch ausdrücklich, dass wir diesen Punkt theils wegen Mangel an Material, theils wegen der Schwierigkeit Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, bisher nicht ausreichend studiren konnten.

Zur Darstellung des Kalk- und des Silbersalzes wurde die in der Kälte bereitete Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium und mit salpetersaurem Silber gefällt, wobei sich beide Salze als weisse amorphe Niederschläge abscheiden. Das Kalksalz wurde bei 100°, das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_{18}H_{12}CaO_6$		Gefunden	
	Ca	10.99		10.63 pCt.
	Ber. für $C_{18}H_{12}Ag_2O_6$		Gefunden	
			I.	II.
C	40.00		40.66	— pCt.
H	2.22		2.32	— „
Ag	40.00		40.52	40.25 „

Diese Zahlen zeigen, dass die ursprüngliche Säure, $C_{18}H_{12}O_5$, bei der Salzbildung unter Wasseraufnahme in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$ übergeht.

Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Da die Zusammensetzung der Dibenzoylbernsteinsäure die Bildung eines zweiten Lactons möglich erscheinen liess, wurde das Monolacton mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich sofort farblose, silberglänzende Blättchen aus, die nicht weiter gereinigt zu werden brauchten. Die Analyse ergab Zahlen, welche zeigen, dass eine einfache Wasserabspaltung stattgefunden hat:

$$C_{18}H_{12}O_5 = C_{18}H_{10}O_4 + H_2O$$

	Monolacton	Dilacton	
	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4$		Gefunden
C	74.48		74.11 pCt.
H	3.45		3.79 „

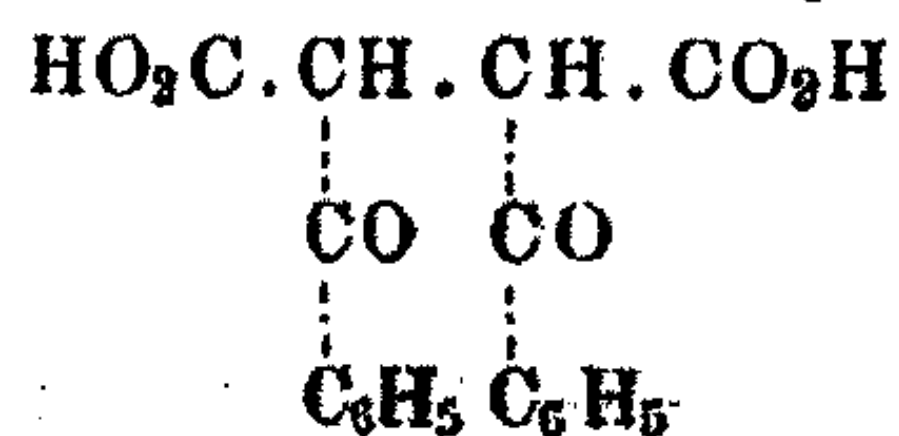
Der Körper schmilzt bei etwa 254—255° unter Zersetzung, und sublimirt dabei zum Theil, löst sich schwer in heissem Alkohol mit prachtvoll violetter Fluorescenz und wird am besten aus heisser Essigsäure umkrystallisirt.

Alkalien gegenüber verhält er sich wie ein Lacton, indem er von kohlensauren Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen, von alkoholischem Kali dagegen in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Als die Substanz mit alkoholischem Kali 10 Minuten auf

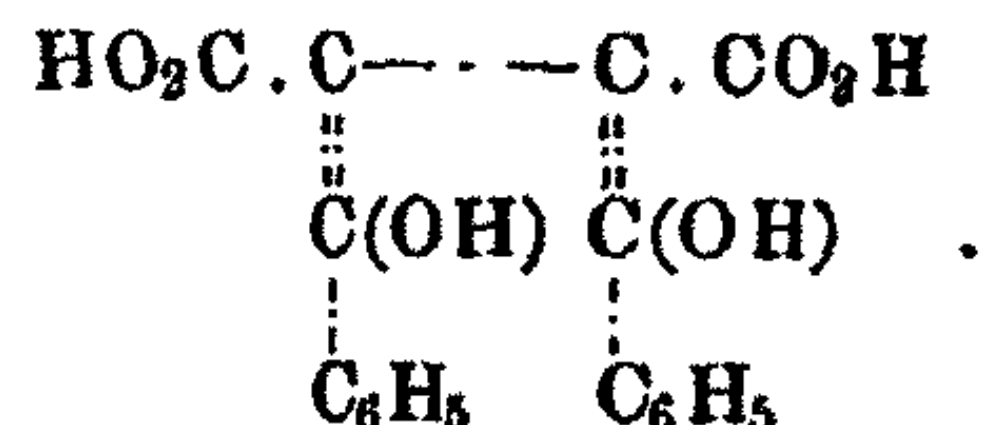
dem Wasserbade behandelt war, konnte sie durch Wasser nicht mehr ausgeschieden werden, wohl erzeugten aber Säuren einen fast farblosen, krystallinen Niederschlag, welcher bei 230° schmolz und alle Eigenschaften des Monolactons besass. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen.

Theoretisches.

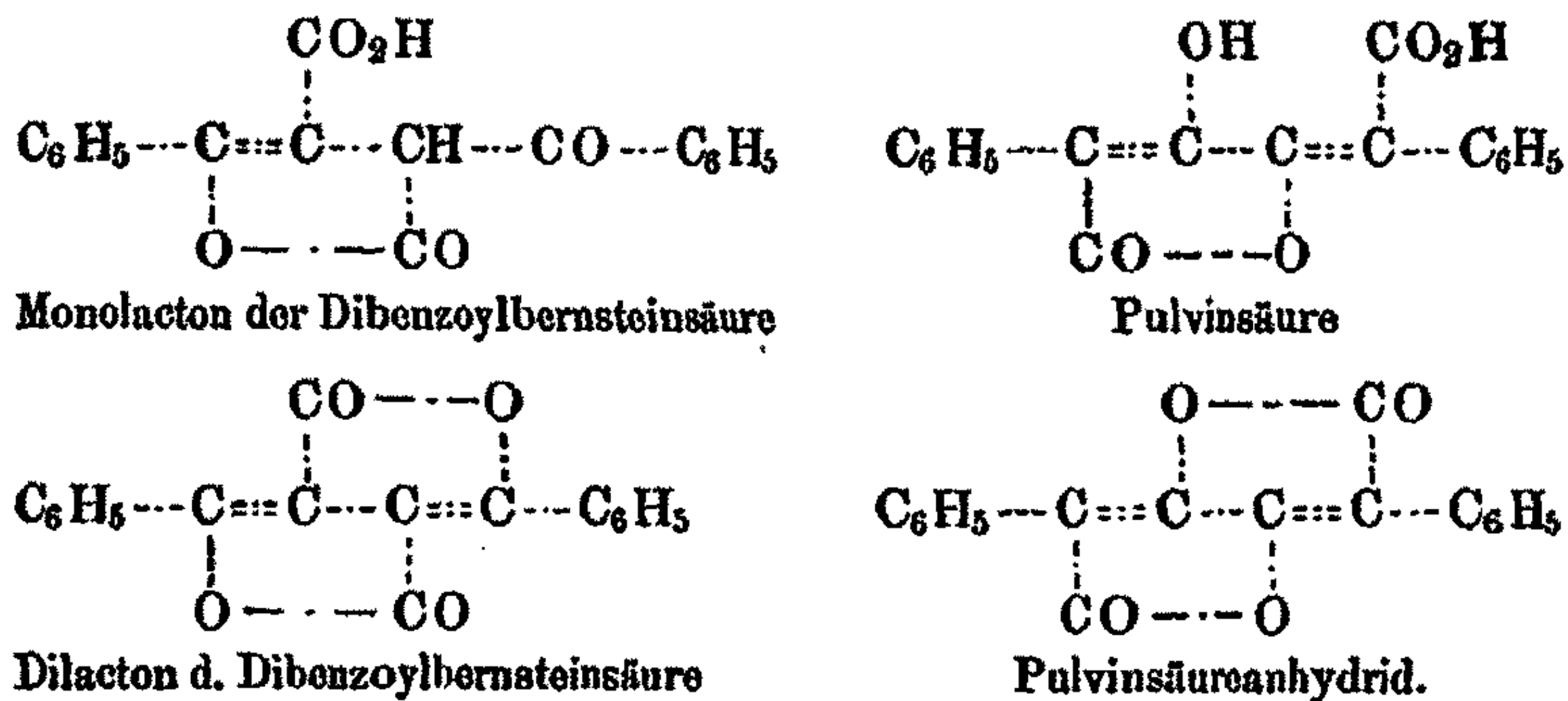
Betrachtet man die Formel der Dibenzoylbernsteinsäure



in Bezug auf die Möglichkeit einer Lactonbildung, so sieht man leicht ein, dass entweder zwei β - oder zwei γ -Lactonringe entstehen können, wenn man sich die Säure in folgende labile Form übergeführt denkt:

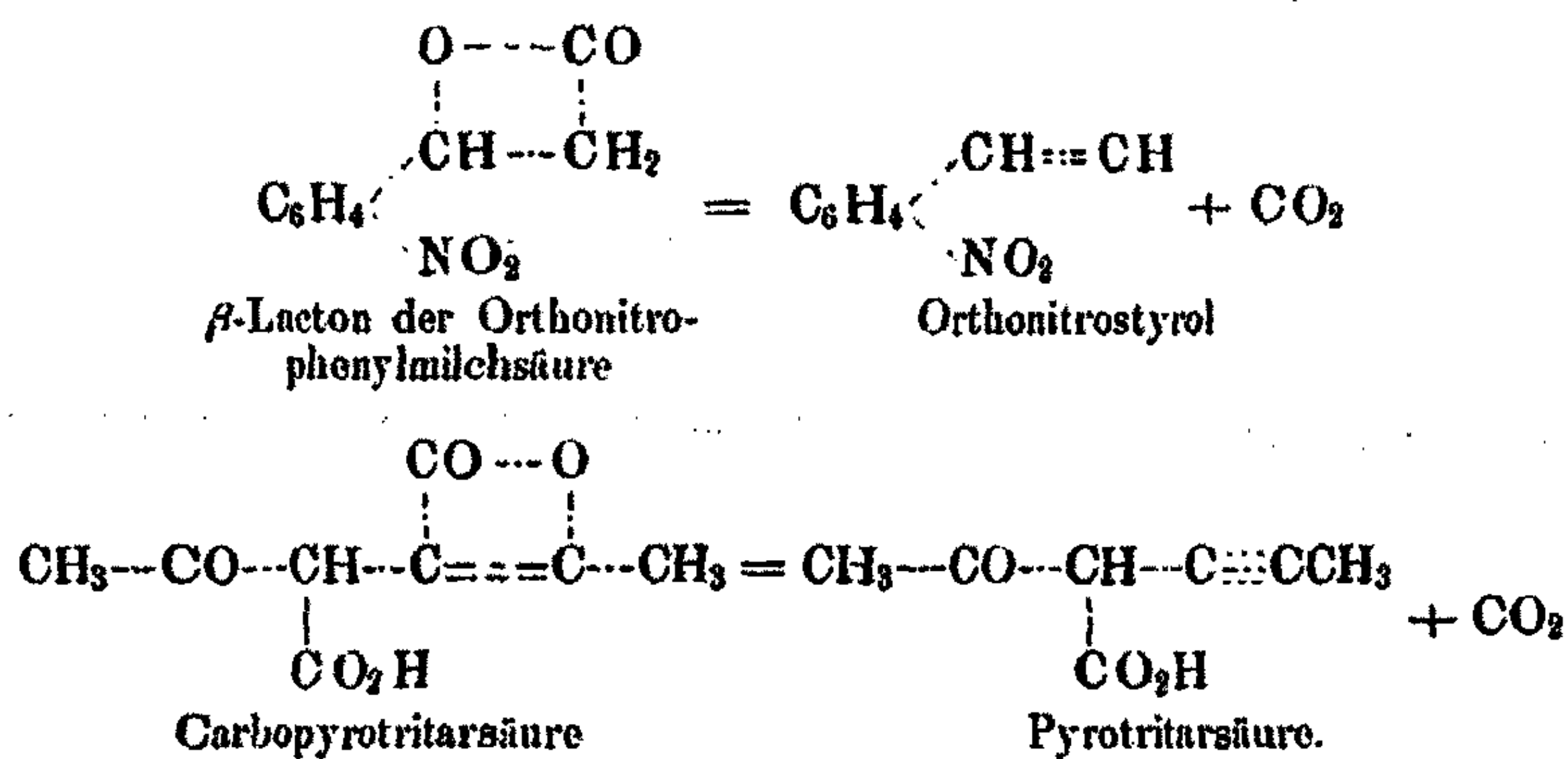


Da die β -Lactone eine geringere Stabilität zeigen, erscheint die Ringschliessung in der γ -Form wahrscheinlicher. Hieraus ergeben sich folgende Formeln für das Mono- und das Dilacton, welche in einer sehr einfachen Beziehung zu den Formeln der Pulvinsäure und des Pulvinsäureanhydrides von Spiegel stehen.



Was die Frage betrifft, ob das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure der Carbopyrotritarsäure entspricht, so ist zu bemerken, dass die beiden Säuren sich beim Erhitzen verschieden verhalten. Während nämlich letztere dabei unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, die Pyrotritarsäure, liefert, so giebt die erstere ein in

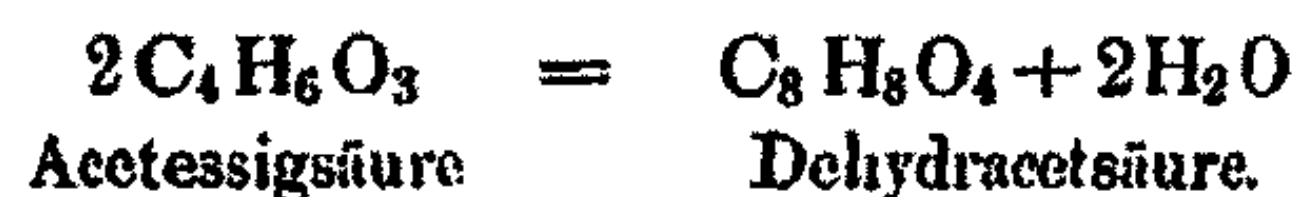
Ammoniak unlösliches Sublimat, welches also wahrscheinlich das Di-lacton ist. Wir haben diese Beziehungen noch nicht genauer untersucht, möchten aber darauf hinweisen, dass das Verhalten der Carbo-pyrottritar Säure den Gedanken nahe legt, es sei in ihr nicht ein γ -, sondern ein β -Lactonring vorhanden, von dem man nach Einhorn's Versuchen weiss, dass er leicht Kohlensäure abspaltet.



Bestätigt sich diese Vermuthung, so kann man erwarten, dass die Pyrottritar Säure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Lacton liefert, welches in Kohlensäure und Diallylen zerfallen kann.

§ II. Dehydrobenzoylessigsäure.

Kocht man Acetessigäther längere Zeit oder leitet seine Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so entsteht bekanntlich Dehydracetsäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$, nach folgender Gleichung:

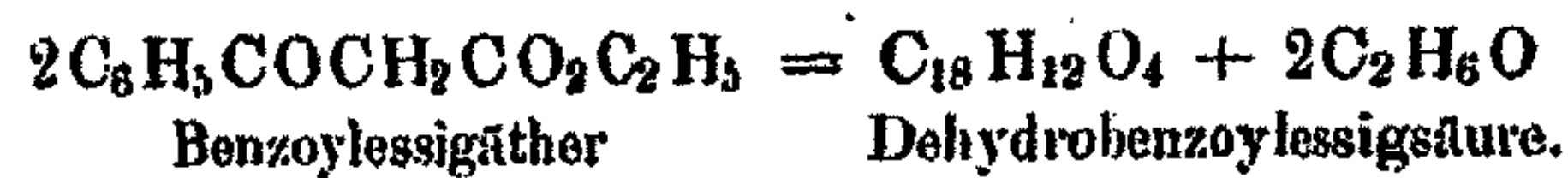
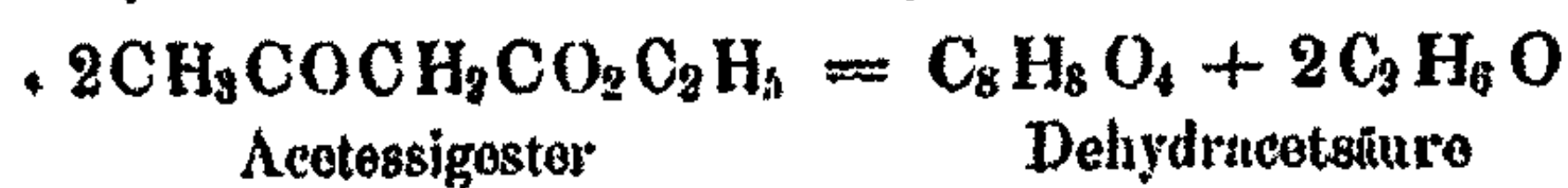


Da die Natur dieser Säure noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, schien es von Interesse, das Verhalten des Benzoylessigäthers unter gleichen Bedingungen zu studiren.

Erhitzt man Benzoylessigäther in einem Reagensglas einige Zeit bis zu seinem Siedepunkt, so wird er anfangs bräunlich und zuletzt tief schwarz gefärbt unter Entwicklung von Dämpfen von Alkohol und Acetophenon. Unterbricht man die Operation nach 7—8 Minuten, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden kann. Man erhält die Substanz auf diese Weise in Form langer, gelber Nadeln, welche bei $171\text{--}172^\circ$ schmelzen und auch in Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73.97	73.76	73.85	73.64	73.49 pCt.
H	4.11	4.22	4.13	4.27	4.16 »

Der neue Körper ist eine Säure und steht zu dem Benzoylessigäther, der empirischen Formel nach, genau in derselben Beziehung, wie die Dehydracetsäure zum Acetessigäther:



In beiden Fällen findet die Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol statt und man kann daher die beiden Säuren sich auch ebenso durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus 2 Molekülen Acetessigsäure oder Benzoylessigsäure gebildet denken.

Charakteristisch für die Säure sind die Farbenercheinungen, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure zeigt. In der Kälte löst sie sich mit olivengrüner Farbe darin auf, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles Violett umschlägt, dessen Absorptionsspektrum den Indigostreifen zeigt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, das Silber-salz wird durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silber-nitrat als weisser, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag erhalten von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$.

	Berechnet	Gefunden
C	54.19	54.32 pCt.
H	2.75	3.08 »
Ag	27.0	26.65 »

Versetzt man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Eisenvitriol, so scheidet sich ein schwarzvioletter, amorpher Niederschlag ab; Eisen-chlorid bewirkt eine tief scharlachrothe Fällung.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurden zwei krystallisirende Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ vom Schmelzpunkt 112° , und $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$, Schmelzpunkt ca. $145-150^\circ$ unter Zersetzung, erhalten, welche wegen mangelhafter Ausbeute und schwieriger Reinigung noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Schibbye ¹⁾ erhielt bei der Reduktion der Dehydracetsäure eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, welche also in ihrer Zusammensetzung der ersten von uns erhaltenen entspricht.

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Würzburg.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XVII.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Alkalien auf die Dehydrobenzoylessigsäure, da dabei unter Wasseraufnahme eine Rückbildung der Benzoylessigsäure stattfindet. Wendet man eine höhere Temperatur an, so erhält man nur die Zersetzungsprodukte der Benzoylessigsäure, nämlich Acetophenon und Benzoesäure; lässt man dagegen die Dehydrobenzoylessigsäure in ziemlich concentrirter alkoholischer Kalilösung gelöst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so kann man der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether beträchtliche Mengen von fast reiner Benzoylessigsäure entziehen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, da 3 g Dehydrobenzoylessigsäure 3.15 g rohe und 2.8 g gereinigte Benzoylessigsäure lieferten.

Wir unterlassen es vorläufig, aus diesem Verhalten Schlüsse in Bezug auf die Natur der Dehydrobenzoylessigsäure zu ziehen, da unsere Versuche über dieselbe noch nicht abgeschlossen sind.

10. A. Weltner: Ueber die Einwirkung von Chlor- und Bromacetone, Acetophenonbromid und Phenylbromessigsäure auf Acetessigäther.

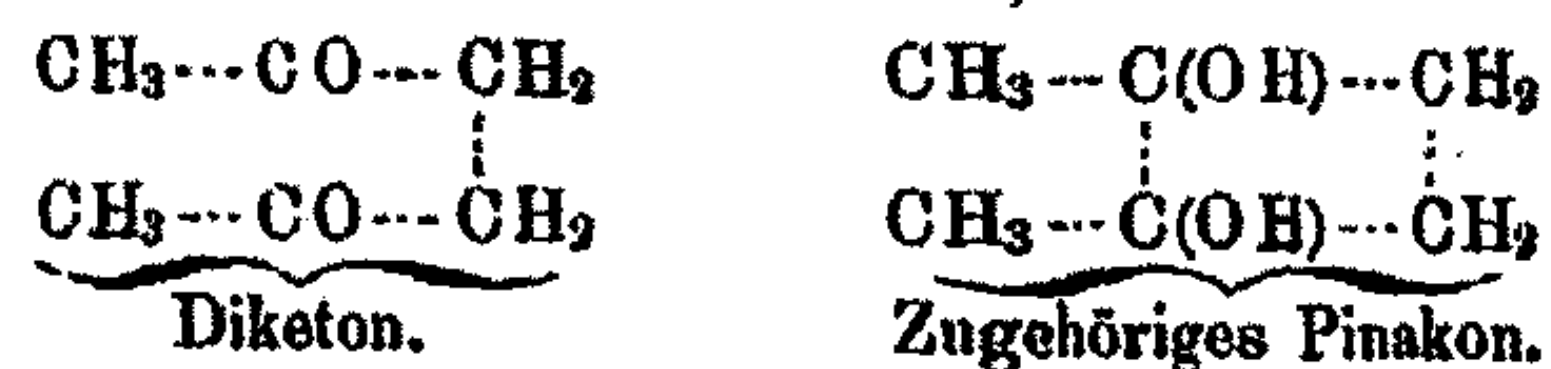
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2865, theilt C. Paal Versuche über die Einwirkung von Acetophenonbromid auf Acetessigäther mit, welche zur Gewinnung eines Diketons geführt haben.

Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich mich schon seit längerer Zeit mit Versuchen zur Darstellung von Diketonen¹⁾ beschäftigt

¹⁾ Die Diketone, in welchen die beiden Carbonyle durch $n(\text{CH}_2)$ getrennt sind, verdienen in mehrfacher Hinsicht ein besonderes Interesse. Durch Addition von Wasserstoff geben einige derselben vielleicht Pinakone, welche sich von einem Molekül des Diketons ableiten, z. B.:



Eine derartige Reaktion würde der Bildung der Hydrochinone aus den Chinonen entsprechen, sie könnte weitere Gesichtspunkte über die Beziehungen der letztgenannten Körper zu einander geben. Andererseits werden solche Diketone sich wahrscheinlich gegen Alkali ebenso verhalten wie diejenigen,

und möchte ich mir durch Mittheilung meiner bisherigen Beobachtungen das Recht der Weiterarbeit sichern.

Brom- resp. Chloraceton und Acetessigäther.

Diese Versuche haben noch keine sicheren Resultate ergeben und hebe ich deshalb nur Einiges hervor. Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und kann leicht durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt Wasser¹⁾ ein gelbes oder bräunliches Oel aus, welches (aus Chloraceton dargestellt) nach dem Waschen und Trocknen bei der Analyse 56.34 pCt. Kohlenstoff und 7.64 pCt. Wasserstoff ergab, während sich für den Aether:

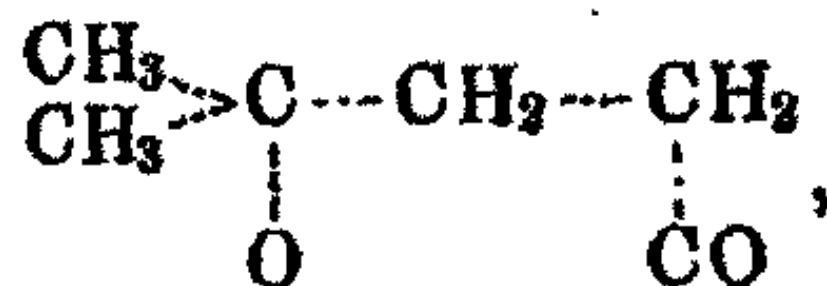


58.06 pCt. Kohlenstoff und 7.52 pCt. Wasserstoff berechnen.

Die Verbindung ist also noch verunreinigt, doch gelang es nicht, sie in reinerem Zustande zu erhalten und mussten die Versuche zur Gewinnung des Diketons mit dem Rohprodukt angestellt werden, wobei stets im Auge behalten wurde, dass an Stelle des Diketons:



das isomere Lacton:



aufreten konnte.

Die Behandlung des Aethers mit Barytwasser und mit verdünnter Salzsäure ergab starke Verharzung, sodass zunächst die freie Säure dargestellt wurde. Die Verseifung mit verdünnter Kalilauge in der Kälte geht rasch vor sich; etwa entstandenes Diketon wurde durch Ausschütteln mit Aether fortgenommen, wobei eine kleine Quantität öligen Produktes erhalten wurde, deren weitere Reinigung nicht gelang.

Nach dem Ansäuern wurde wieder mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterliess ein bräunliches Oel in relativ geringer Menge. Dasselbe löste sich völlig in verdünntem Alkali; beim Erwärmen trat

welche die Carbonyle benachbart enthalten, d. h. sie werden Oxysäuren liefern, die aber hier in vielen Fällen nicht beständig sein können und in Lactone übergehen werden.

Zur Darstellung hierher gehöriger Diketone wird man wahrscheinlich auch die bei der Einwirkung von Dibromiden der Aethylenkohlenwasserstoffe auf Natracetessigäther entstehenden 2 basischen Diketonsäuren verwenden können, worüber Versuche angestellt werden sollen. Th. Zincke.

¹⁾ Bei den Versuchen mit Bromaceton konnte aus der wässerigen Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Aether Dehydracotsäure ausgezogen werden.

Verharzung ein. Die Analyse ergab 60.29 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche weder für die freie Säure, noch für das etwa entstandene Diketon resp. das Lacton stimmen. (Erstere verlangt 53.16 pCt. Kohlenstoff und 6.32 pCt. Wasserstoff, letzteres 63.15 pCt. Kohlenstoff und 8.77 pCt. Wasserstoff.)

Da das Produkt in Alkali gänzlich löslich war, so konnte kaum Diketon beigemischt sein, es konnte aber Lacton enthalten. Zur Zersetzung noch vorhandener Diketonsäure wurde mit Wasser erwärmt, wobei beträchtliche Verharzung eintrat, und dann destillirt; im Destillat konnte durch kohlen-saures Kali ein Oel abgeschieden werden, welches aber bei der Destillation innerhalb weiter Temperaturgrenzen überging, und dessen Menge zu weiteren Versuchen nicht ausreichte. Auch mit Barytwasser ist die vermeintliche Diketonsäure behandelt worden, aber auch hier trat Verharzung ein und liessen sich schliesslich nur geringe Mengen eines in Wasser löslichen, durch kohlen-saures Kali abscheidbaren Oeles gewinnen.

Die Versuche sind hier abgebrochen worden; sie zeigen, dass die entstehenden Körper leicht veränderlich sind und dass das Diketon schwer zu fassen sein wird. Die grösste Sorgfalt muss jedenfalls auf die Verseifung des Aethers gelegt werden, jede Erwärmung muss vermieden und möglichst verdünntes Alkali angewendet werden.

Acetophenonbromid und Acetessigäther.

Der Acetophenonacetessigäther lässt sich, wie dieses auch Paal beobachtet hat, ohne Schwierigkeit in hinreichend reinem Zustande mit Hilfe von Acetophenonbromid darstellen. Es ist aber zweckmässig, das Natriumalkoholat und das Bromid in mehreren Portionen dem Acetessigäther zuzusetzen, anderenfalls bildet sich stets durch Spaltung des Acetophenonacetessigäthers unter dem Einfluss des Alkoholats eine gewisse Quantität einer Säure, welche nach Abscheidung jenes Aethers durch Wasser der angesäuerten wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden kann; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Dieselbe Säure habe ich bei verschiedenen Spaltungen des Acetophenonacetessigäthers erhalten und für das normale Spaltungsprodukt desselben, für Benzoylpropionsäure, $C_6H_5---CO---CH_2---CH_2---COOH$, angesehen, welche auf anderem Wege zuerst von Burchka¹⁾, später von v. Pechmann²⁾ dargestellt worden ist. Eine Säure von gleichem Schmelzpunkt (114—115°) hat Paal aus dem Acetophenonacetessigäther durch

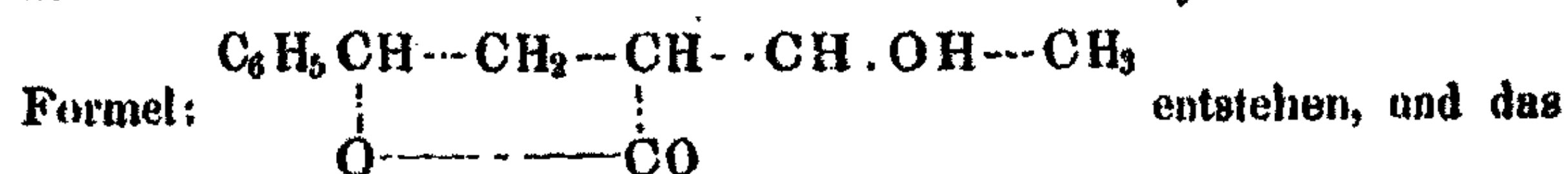
¹⁾ Diese Berichte XIV, 365.

²⁾ Diese Berichte XV, 889.

Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten, für dieselbe aber nicht die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_3$, sondern $C_{12}H_{10}O_3$ gefunden, sodass ein genauer Vergleich mit der von mir beobachteten Säure nothwendig erscheint.

Was den Acetophenonacetessigäther anbetrifft, so habe ich denselben nach dem Waschen und Trocknen in Form einer gelblichen, öligen, nicht unzersetz siedenden Flüssigkeit erhalten, welche jetzt, nach sechsmonatlichem Stehen, noch keine Spur von Krystallisation zeigt. Die Analyse ergab 67.28 pCt. Kohlenstoff und 7.07 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{14}H_{16}O_4$ 67.74 pCt. Kohlenstoff und 6.45 pCt. Wasserstoff berechnen.

Um die Verbindung weiter zu charakterisiren, habe ich sie in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit durch Essigsäure neutral oder schwach alkalisch gehalten wurde. Bei dieser Reaction musste ein Oxylacton von der



ist in der That der Fall. Die mit viel Kaliumcarbonat versetzte Flüssigkeit giebt an Aether ein gelbliches, dickes Oel ab, welches nach 6 Monaten nicht fest geworden ist und die Zusammensetzung jenes Lactons hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$
C	70.28	69.90 pCt.
H	6.85	6.73 >

Das Verhalten ist das eines Lactons, in kohlensauren Alkalien unlöslich, in Alkalien und in Barytwasser löslich. Die Barytsalzlösung gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der etwas mehr Silber enthielt, als das Silbersalz der entsprechenden Oxysäure verlangt.

Die Spaltung des Acetophenonacetessigäthers resp. der freien Säure in das Diketon, $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} CH_2 \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3$, und Kohlensäure habe ich auf verschiedene Weise auszuführen versucht. Die freie Säure wurde durch Verseifen mit kalter, verdünnter Kalilauge erhalten, Krystallisation aber nicht beobachtet; eine glatte Spaltung derselben gelang nicht. Verdünnte alkoholische Kalilauge scheidet reichlich kohlensaures resp. äthylkohlensaures Kali ab und hoffte ich so das Diketon zu erhalten, die aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser ausgefüllte Substanz hatte aber nicht die Zusammensetzung desselben. Die besten Resultate wurden beim Kochen des Aethers mit verdünnter Salzsäure erhalten, aber auch hier entsteht viel harziges Produkt, von dem das vermeintliche Diketon durch andauerndes Destilliren im Dampfstrom getrennt wurde.

Getrocknet bildete es ein bräunlich gelbes, in verdünntem Alkali unlösliches Oel, beim Destilliren im Vacuum zersetzte es sich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$
C	75.49	75.00 pCt.
H	6.41	6.81 »

Annähernd rein scheint demnach auf diese Weise das Diketon oder eine isomere Verbindung zu erhalten zu sein. Das Verhalten gegen nasirenden Wasserstoff lässt aber Zweifel aufkommen, ob ich wirklich das Diketon resp. das isomere Lacton unter Händen hatte.

In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht, färbt sich die Flüssigkeit in dem Maasse als sie alkalisch wird allmählich tief braunroth; bei weiterer Einwirkung verschwindet diese Farbe und man erhält eine farblose Lösung, aus welcher Säuren weisse krystallinische Flocken in grosser Menge abscheiden. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle wurden dieselben gereinigt und bildeten feine weisse glänzende Nadelchen, welche bei 179° schmolzen; beim Abkühlen erstarrte die Substanz und schmolz dann bei 169° ¹⁾.

Die Analyse ergab Zahlen, welche merkwürdigerweise auf die Formel: $C_{12}H_{10}O_3$ oder $C_{12}H_{12}O_3$ passen.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{12}H_{10}O_3$	$C_{12}H_{12}O_3$
C	70.63	70.23	71.28	70.58 pCt.
H	5.35	5.53	4.95	5.88 »

Die Verbindung ist eine gut charakterisirte Säure; sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien, in kohlenurem Alkali, in Barytwasser; die Lösung in concentrirter Natronlauge scheidet sehr bald glänzende Nadeln des Natronsalzes ab, das in Wasser leicht löslich ist. Das Silbersalz bildet einen weissen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

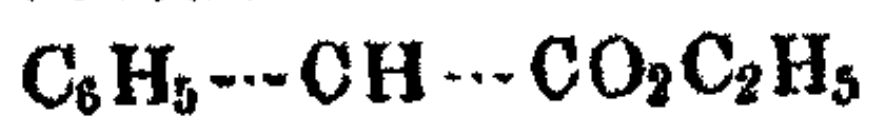
Um zu prüfen, ob die Säure eine Hydroxylgruppe enthält, wurde sie mit Essigsäureanhydrid gekocht und der Ueberschuss desselben auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war in Alkalien unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich; er krystallisirte daraus in schönen glänzenden Nadeln, welche bei 139° schmolzen. Eine mit wenig Substanz (0.0942 g) ausgeführte Analyse ergab: 74.05 pCt. und 5.37 pCt. Wasserstoff; darnach kann ein einfacher Eintritt von Acetyl nicht stattgefunden haben, es scheint gleichzeitig Wasser abgespalten zu sein.

Es bedarf jedenfalls noch weiterer Versuche, ehe entschieden werden kann, ob der von mir erhaltene Körper das gesuchte Diketon

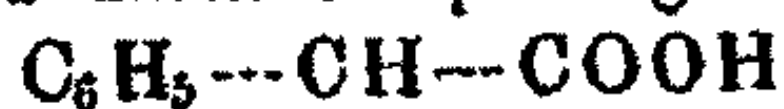
¹⁾ Wahrscheinlich ist die Verbindung trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht ausreichend rein gewesen.

ist; eine Isonitrosoverbindung, die Paal aus seinem Keton dargestellt hat, konnte ich aus Mangel an Substanz bis jetzt nicht darstellen.

Phenylbromessigsäureäther und Acetessigäther. Der bei der Einwirkung von Phenylbromessigäther auf Natracetessigäther entstehende Phenylacetbernsteinsäureäther:



ist schon von Rügheimer¹⁾ dargestellt worden; er hat denselben durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zu Phenylbernsteinsäure zersetzt. Mir kam es darauf an, gerade diese Zersetzung zu vermeiden und durch Abspaltung einer Carboxylgruppe zu der Keton-

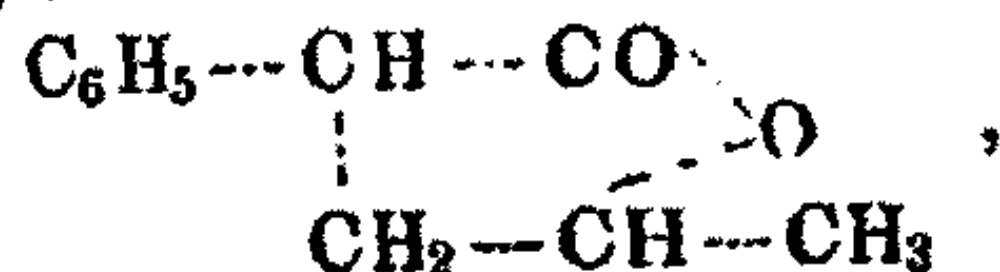


säure: $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2$ zu gelangen. Letztere hoffte ich durch

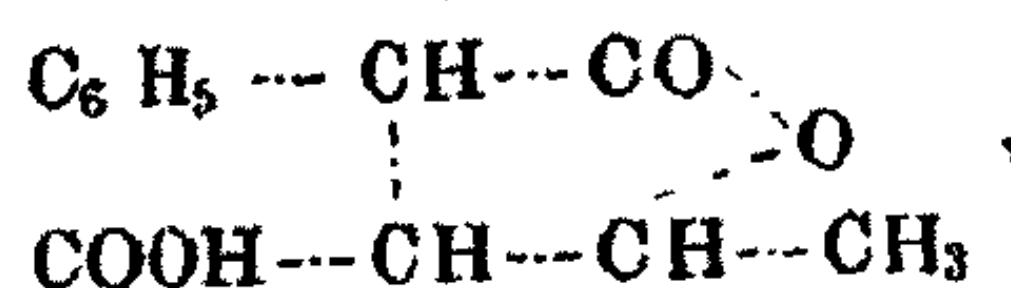


geeignete Oxydation in das Diketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$, welches, als ich meine Versuche begann, noch unbekannt war, überführen zu können.

Die Ketonensäure, sowie die Phenylacetbernsteinsäure werden dann noch Interesse in Bezug auf Wasserstoffaddition haben; aus der ersteren Verbindung musste das Lacton,

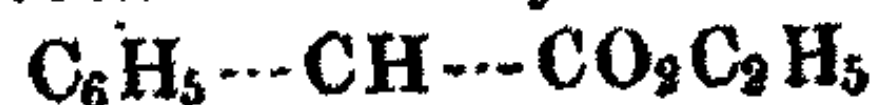


aus der zweiten die Lactonsäure,



entstehen; beide Verbindungen habe ich berücksichtigt.

Phenylacetbernsteinsäureäthyläther,



kann leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol und Ligroin rein erhalten werden. Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 75—76° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	65.13	65.75 pCt.
H	6.92	6.85 "

Die freie Säure lässt sich aus dem durch Verseifung in der Kälte erhaltenen Kalisalz abscheiden; sie krystallisirt in grossen, büschelig vereinigten Blättern und schmilzt bei 120—121°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 430.

Das Kalisalz bildet schöne, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche sich ausscheiden, wenn die Verseifung mit alkoholischem Kali erfolgt.

	Gefunden	Berechnet
K	25.57	25.00 pCt.

Der saure Aether, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO---CH---COOH} \end{array}$, entsteht in

kleiner Menge neben dem neutralen Aether und kann aus der wässrigen Salzlösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen werden. Aus heissem Wasser krystallisirt er in feinen Nadeln, welche bei 132.5° schmelzen; bei 150° verliert er Kohlensäure¹⁾.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	63.43	63.40	63.63 pCt.
H	6.26	6.33	6.66 »

Die Ketonsäure, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO---CH}_2 \end{array}$, bildet sich aus

dem sauren oder neutralen Aether beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit Barytwasser; Phenylbernsteinsäure wurde hierbei nicht beobachtet. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in gefiederten, zu Büscheln vereinigten Blättern, welche bei 126° schmelzen; in Alkohol, Aether u. s. w. ist sie leicht löslich.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	68.32	68.39	68.75 pCt.
H	6.53	6.40	6.25 »

Von Salpetersäure wird die Ketonsäure oxydirt, es entstehen feste, in Alkalien lösliche Produkte, aus denen aber bis jetzt ein Diketon nicht abgeschieden werden konnte. Die Versuche sollen aber fortgesetzt und auch andere Oxydationsmittel versucht werden.

Von den Salzen der Ketonsäure ist namentlich das Zinksalz charakteristisch; es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln. Das Silbersalz bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Calcium- und Baryumsalze sind leicht löslich und krystallisiren nicht.

¹⁾ Das Natronsalz des isomeren, sauren Aethers erhält man bei der Einwirkung von phenylbromessigsäurem Natron auf Natracetessigäther. Aus dem Salz abgeschieden, schmilzt der Aether bei 128°; er ist noch nicht untersucht worden.

Das Lacton, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CO} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_2\text{---CH---CH}_3 \end{array}$, entsteht aus der Ke-

tonsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam; durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Kali wird es von unveränderter Säure befreit. Es ist bis jetzt nur im öligen Zustande erhalten; mit Wasserdämpfen ist es nicht oder doch nur langsam flüchtig.

Die Salze der entsprechenden Oxysäure sind wenig charakteristisch. Das Kalksalz ist leicht löslich und wird beim Eindampfen der Lösung in kleinen, blättrigen Krystallkrusten erhalten. Es entspricht der Formel $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.23	4.05 pCt.
Ca	9.68	9.39 »

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag.

Weitere Versuche beziehen sich auf die Darstellung der Lactonsäure aus der Phenylacetbernsteinsäure, auf die Einführung von 1 Atom Natrium in die letztere und Austausch des Natriums gegen Alkyle; dieselben sind noch nicht abgeschlossen.

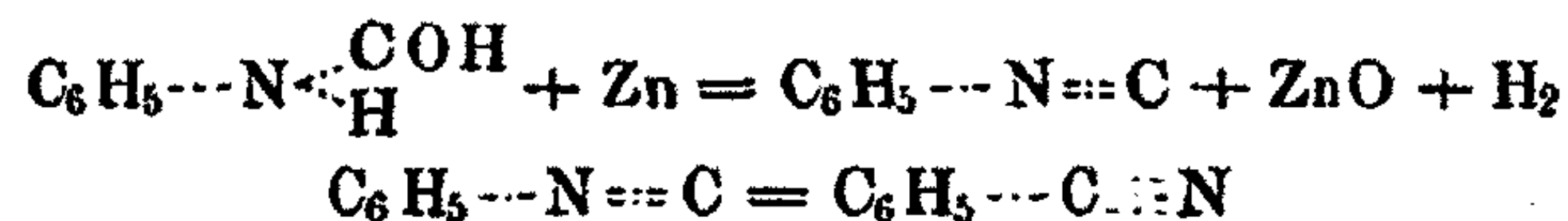
11. K. Gousiorowski und V. Merz: Nitrile und Carbonsäuren aus aromatischen Aminen.¹⁾

(Eingegangen am 8. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Formanilid für sich unter Rückfluss gekocht, so entsteht nur sehr wenig Benzonitril.

Wir haben gefunden, dass hinzugesetzter Zinkstaub die Nitrilbildung fördert.

Diese geht, wenigstens in der Hauptsache, offenbar vor sich im Sinne der Gleichungen:



Das Formanilid wurde mit gereinigtem, stark überschüssigem Zinkstaub (event. in einer Wasserstoffatmosphäre) rückfließend sieden gelassen oder auch über vorgelegten, noch nicht schwachrothglühenden Zinkstaub destillirt.

Das Destillat war im Wesentlichen ein Gemenge von Benzonitril und Anilin.

¹⁾ Vergl. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 142, 122.

Ausbeute an nahezu constant siedendem Nitril auf 10 g Formanilid nach dem ersten Verfahren 1 g, nach dem zweiten gegen 2 g.

Dass Benzotrinitril entstanden war, bestätigte die Dampfdichte.

Säure aus dem Nitril identisch mit Benzoësäure, Schmp. 120°.

Aehnliche Resultate wie das Formanilid gaben auch das Formo-orthotoluid und Formoparatoluid.

Ausbeute an gereinigtem Orthotolunitril auf 10 g Formverbindung a) bei rückfliessendem Sieden mit Zinkstaub (im Wasserstoffstrom) 1.6 g, b) bei der Destillation über vorgelegten Zinkstaub ungefähr gleich viel.

Die Säure aus dem Nitril stimmte überein mit der Orthotoluylsäure. Schmelzpunkt 102°.

Ausbeute an Paranitril unter Verhältnissen wie oben sub a) bis 2 g, sub b) bis über 2 g.

Säure aus dem Nitril offenbar Paratoluylsäure. Schmp. 177°.

Auch ist die Dampfdichte der beiden Tolunitrile bestimmt und nach Voraussetzung befunden worden.

Erwähnung verdient, dass die neben den verschiedenen Nitrilen entstandenen Basen (Anilin, Orthotoluidin, Paratoluidin) innerhalb eines geringen Temperaturintervalls destillirten und also nur wenig verunreinigt waren.

Ob das hier mitgetheilte Verfahren der Gewinnung von Nitrilen und Carbonsäuren, welches, bei der grossen Bildungstendenz der Formamide (wenigstens der aromatischen Reihe), den Vorzug von bequem zugänglichem Ausgangsmaterial bietet, einer Vervollkommnung, zudem ausgedehnterer Anwendung fähig ist, sollen weitere Versuche zeigen.

Universität Zürich, im December 1883.

12. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Induline.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Induline gehören zu denjenigen Producten, welche in vielen und äussert mannigfaltigen Reaktionen sich bilden und deren Entstehung fast immer auf den Vorgang sekundärer Processe zurückzuführen ist. Ihre Bildung und ihre Constitution ist daher noch immer in Dunkel gehüllt. Ich erlaube mir daher, in den nachfolgenden Zeilen eine neue Bildungsweise dieser Körper zu beschreiben, welche durch ihre Einfachheit geeignet ist, zur Erkenntniss dieser merkwürdigen Farbstoffe das ihrige beizutragen.

Bei der gewöhnlichen Bildungsweise der Induline aus Amidoazobenzol und Anilin tritt unter allen Umständen Ammoniak auf. Ausser-

dem bilden sich, wie ich in Gemeinschaft mit Thomas¹⁾ nachgewiesen habe, neben dem typischen Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, noch eine Reihe complicirter Nebenproducte.

Ganz anders verläuft der Process bei Anwendung von phenylierem Amidoazobenzol. Erhitzt man das von mir beschriebene Phenylamidoazobenzol²⁾ mit salzsaurem Anilin mit oder ohne Zusatz von Anilin, so entsteht keine Spur von Ammoniak oder Ammoniumsalzen; auch ist das erhaltene Product, so weit ich dies bis jetzt habe constatiren können, frei von complicirten Nebenprodukten. Die Bildung desselben erfolgt offenbar rascher und leichter als bei Anwendung von Amidoazobenzol.

Da Phenylamidoazobenzol und Indulin isomer sind, so liegt der Gedanke einer Molekularumlagerung unter dem Einflusse des salzsauren Anilins nahe. Derselbe erweist sich jedoch als unhaltbar, wenn man dem Phenylamidoazobenzol dessen Sulfosäure (Tropaeolin, OO) substituirt. Hier ist der Zusatz von salzsaurem Anilin nicht einmal nöthig. Das Anilinsalz dieser Säure, mit überschüssigem Anilin erhitzt, giebt glatt Indulin neben regenerirter Sulfanilsäure. Es hat also eine Sprengung der Azogruppe stattgefunden, unter Reduktion derselben. Der dazu nöthige Wasserstoff ist dem vorhandenen Anilin entzogen worden, und dieses letztere ist dabei mit dem in der Reduktion des Azokörpers gebildeten Amidodiphenylamin (Phenylparaphenylen-diamin) zu Indulin zusammengetreten.

Daraus ergibt sich eine interessante Analogie mit den Farbstoffen der Toluylenblaurreihe und der Saffraningruppe. Wie diese, so entstehen auch die Induline durch Entwasserstoffung eines Gemisches von Monamin und Paradiamin. In welcher Weise allerdings diese Entwasserstoffung die Moleküle zusammenkuppelt, das zu entscheiden muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wie Phenylamidoazobenzol verhalten sich auch die höheren Homologen desselben, welche ich zu diesem Zwecke dargestellt habe.

Das Einwirkungsproduct von Diazoparatoluol auf Diphenylamin bildet gelbe Blätter vom Schmelzpunkte $109-110^{\circ}$ und ist mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Das entsprechende Derivat des 1., 2., 4. Metaxylidins bildet goldglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte $142-143^{\circ}$. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit gelber Farbe.

Ersetzt man in diesen Verbindungen das Diphenylamin durch andere sekundäre aromatische Amine, so erhält man Amidoazokörper,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, p. 115.

²⁾ Diese Berichte XII, 259.

welche mit den Salzen primärer Basen glatt und ohne jede Schwierigkeit ganze Reihen neuer indulinartiger Farbstoffe erzeugen.

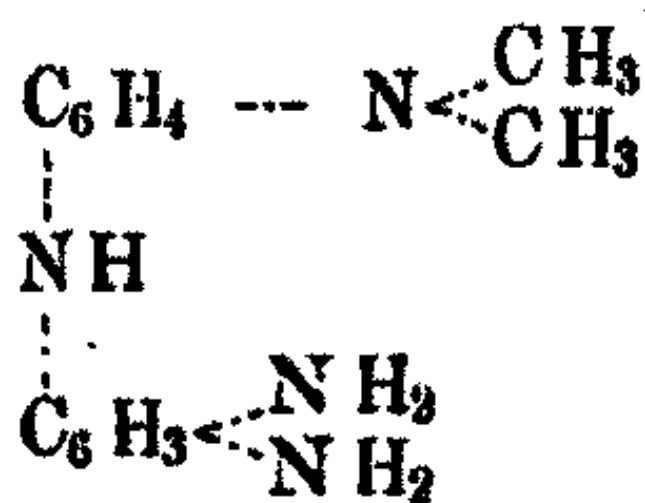
Die beschriebene neue Bildungsweise der Induline ohne Ammoniakabspaltung erlaubt uns auch, diese letztere, wo dieselbe bisher beobachtet wurde, lediglich auf Phenylirungsprocesse zurückzuführen; sie ist nicht nothwendig für den eigentlichen Bildungsprocess der einfachen Induline.

18. Otto N. Witt: Ueber die Indophenole.

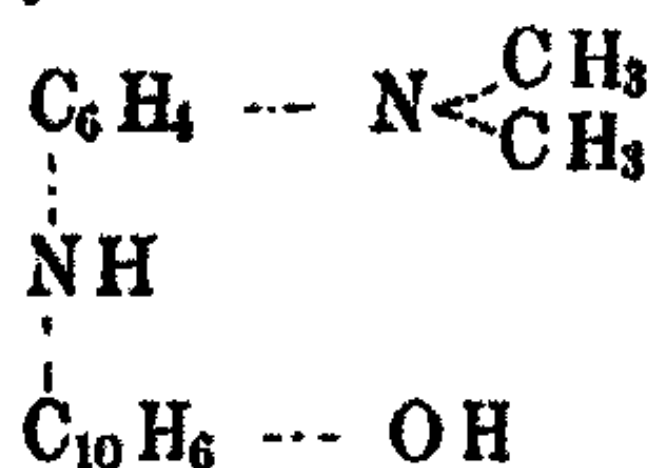
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1879 beschrieb ich das Toluylenblau, sowie einige von demselben abstammende, saffraninartige Farbstoffe und erwähnte kurz eine Reihe ähnlicher Derivate der Phenole, welche später zum Theil von Meldola genauer beschrieben wurden. Das Resultat späterer, in Gemeinschaft mit Hrn. Horace Köchlin unternommener Versuche war die Darstellung der als »Indophenole« bekannt gewordenen Farbstoffe, die den Gegenstand mehrerer Patente bilden. Im vorigen Jahre gab ich in einer, im Journal of the Society of Chemical Industry erschienenen Abhandlung einen Ueberblick über den Zusammenhang dieser Körper und erklärte, eine genauere Beweisführung für einen geeigneten Ort vorbehaltend, dass die Indophenole zu den von Meldola untersuchten, saffraninartigen Farbstoffen im selben Verhältnisse ständen, wie Toluylenblau zu Toluylenroth oder die dem Saffranin vorgehenden blauen Zwischenprodukte zum Saffranin selbst.

Im Beginn dieses Jahres veröffentlichte Nietzki seine grundlegenden Untersuchungen über das Saffranin und stellte darin die Constitution des Dimethylanilingrüns und Toluylenblaus oder wenigstens ihrer Leukobasen ausser allem Zweifel fest. Damit war auch die Constitution des Leukindophenols festgestellt. Wenn Toluylenweiss sicher



war, so konnte Leukindophenol nur



sein. Da sich auf diese Weise unsere Arbeitsgebiete getroffen hatten, so vereinigten wir uns zur gemeinsamen Fortführung unserer Arbeit und zur Sichtung des in grosser Fülle vorliegenden Materials.

Die Resultate dieser Arbeit hoffen wir der Gesellschaft in Bälde vorlegen zu können.

Da wir der Ansicht sind, dass theoretische Betrachtungen ohne das zugehörige thatsächliche und analytische Beweismaterial kein Interesse für unsere Fachgenossen haben können, so verschieben wir dieselben, so nahe sie auch liegen mögen, bis zu der Zeit, wo wir mit der begonnenen Arbeit zum Abschluss gelangt sein werden; und bitten unsere Fachgenossen, uns bis dahin das von uns erschlossene Arbeitsgebiet ungestört überlassen zu wollen.

Aus dem gleichen Grunde unterlassen wir eine Discussion der Mittheilungen, welche Hr. Möhlau über den gleichen Gegenstand in diesen Berichten zu veröffentlichen für gut befunden hat.

Mannheim, im December 1883.

14. Emilio Nölting und Otto N. Witt: Ueber Orthoamidoazoverbindungen¹⁾.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Es ist bisher stets angenommen worden, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole nur dann Amido- oder Oxyazokörper entstehen könnten, wenn für den Eintritt der Azogruppe das Amin oder Phenol die Parastellung noch unbesetzt enthielte; es ist auch gar keinem Zweifel unterworfen, dass in der That die Azogruppe einen gewissen Widerwillen vor allzu enger Zusammenstellung mit den genannten bestimmenden Seitenketten besitzt. Es erschien uns indessen von Interesse, zu untersuchen, ob in der That dieser Widerwille ein so unübersteigliches Hinderniss bildet, wiewohl anzunehmen pflegte. Unsere Versuche haben bewiesen, dass es, wenn auch weniger leicht, gelingt, Amidoazokörper zu erhalten, in denen die beiden feindlichen Gruppen in nächster Nähe, d. h. in der Orthostellung, beisammen stehen.

In der Naphtalinreihe erschien die Richtigkeit der genannten Annahme schon lange zweifelhaft. Die vielen schönen und wohlbekannteren Azoderivate des β -Naphtols müssen nach den Mittheilungen von Liebermann und Jacobson²⁾ als Orthoverbindungen aufgefasst

¹⁾ Diese Berichte V, 475.

²⁾ Diese Berichte X, 662.

werden. Immerhin aber werden beim Naphtalin die Verhältnisse durch den zweiten Benzolring in einer Weise complicirt, welche eine Klarstellung der Frage zunächst bei den Benzolderivaten sehr wünschenswerth machte.

Wir wählten zu unseren Versuchen das Paratoluidin als einfachsten Vertreter der Amine mit besetztem Parapunkt. Vom Paratoluidin gaben Hofmann und Geyger¹⁾ auf Grund eigener, sowie von Hrn. Martius angestellter Versuche, sowie früher auch Nietzki²⁾ an, dass alle Versuche zur Darstellung eines Amidoazokörpers aus demselben erfolglos geblieben seien. Alle diese Forscher haben gefunden, dass aus Paratoluidin nur der Diazoamidokörper sich bilde, und Nietzki fügt hinzu, dass im Gegensatz zu Paratoluidin aus Orthotoluidin direkt ein Amidoazotoluol entstehe, ohne dass eine Diazoamidoverbindung als fassbares Zwischenproduct auftrete. Beide Angaben bedürfen der Richtigstellung. Nach unseren Beobachtungen bildet Orthotoluidin, wenn dasselbe absolut rein ist, eine gut kristallisirende, blassgelbe Diazoamidoverbindung, welche sich bei Abwesenheit von überschüssigem Orthotoluidin und namentlich von Salzen desselben aufbewahren lässt. Dagegen haben wir aus gewöhnlichem Orthotoluidin diesen Körper nie erhalten können, da sich bei diesem die Umlagerung momentan einstellt.

Die Misserfolge mit Paratoluidin beruhen lediglich auf der Anwendung von Alkohol als Medium für die Umlagerung des Diazoamidokörpers, ein Verfahren, welches auch für die Umlagerung von Diazoamidobenzol nur prekäre Resultate liefert. Die letztere vollzieht sich nach Beobachtungen, die der Eine von uns vor nunmehr sieben Jahren anstellte, theoretisch glatt, wenn Anilin als Lösungsmittel angewandt wird. Auf dieser Thatsache fussend, nahmen wir die Umlagerung von Diazoamidoparatoluol in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vor und erhielten so ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper.

Das in bekannter Weise bereitete Diazoamidoparatoluol wurde in die 5—6fache Menge Paratoluidin, welches vorher auf dem Wasserbade geschmolzen worden war, eingetragen. Alsdann setzten wir auf je ein Molekül der Diazoamidoverbindung ein Molekül trocknes Paratoluidinchlorhydrat hinzu und erwärmten die Mischung während 10 bis 12 Stunden bei 65° C. auf dem Wasserbade. Die Umlagerung voll-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1310; XIV, 1791 und Annalen CCXI, 36.

²⁾ Obige Arbeit wurde vor mehr als andorhalb Jahren begonnen und vollendet. Die erhaltenen Resultate wurden am 9. Mai 1882 für Frankreich patentirt. Ein deutsches Patent wurde vom kaiserl. Patentamt in allen Instanzen verweigert. Unser Freund R. Nietzki gelangte, unabhängig von uns, zu identischen Resultaten.
N. und W.

zieht sich rasch und sicher. Nach Beendigung derselben versetzten wir mit der zur Neutralisation der vorhandenen Salzsäure eben ausreichenden Menge Natronlauge, trennten von der Salzlauge und trieben alsdann den grössten Theil des Toluidins mit Wasserdampf ab. Der Rückstand erstarrte krystallinisch. Er besteht aus dem neuen Amidoazoparatoluol, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Zur Erzielung eines recht schön krystallisirten Präparates empfiehlt sich eine Krystallisation aus Essigäther, in welchem das neue Produkt in der Wärme sehr löslich ist.

So erhalten, bildet das Amidoazoparatoluol prächtig orangerothe Nadeln von grossem Glanze. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und den übrigen Lösungsmitteln, sehr leicht in Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118.5. Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74.66	74.80	—	74.75 pCt.
H	6.67	6.75	—	6.84 »
N	18.67	—	18.93	— »
	100.00.			

Eine sehr charakteristische Verschiedenheit von allen bisher bekannten Amidoazokörpern zeigt das Amidoazoparatoluol in seinen Salzen. Denn während alle bisher bekannten Angehörigen dieser Körpergruppe rothe bis violette Salze bilden, sind die Salze unseres neuen Repräsentanten derselben in festem Zustande blass gelb, in Lösung aber grün. Dieser Umstand ermöglicht eine rasche und sehr genaue Prüfung auf die Reinheit des Amidoazoparatoluols. Die geringste Verunreinigung nämlich mit einem anderen, rothe Salze bildenden Amidoazokörper stört die charakteristische grüne Färbung beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Diese unerwartete Färbung der Salze ist es wohl auch gewesen, was alle früheren Forscher auf dem gleichen Gebiete veranlasst hat, das Amidoazoderivat des Paratoluidins so lange zu übersehen.

Abgesehen von dieser Färbung zeigen die Salze des Amidoazoparatoluols ganz das Verhalten dieser Körperklasse. Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen, weisslichgelben Nadeln aus der mit Salzsäure versetzten, grünen Lösung der freien Base in Alkohol; auch kann es durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Base erhalten werden. Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse die nachfolgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HCl	13.96	13.63	14.10 pCt.

Erwärmt man Amidoazoparatoluol mit Essigsäureanhydrid, so löst sich dasselbe zunächst, bald aber erstarrt die Masse zu einem Kuchen des Acetylderivates. Aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig krystallisirt, bildet dasselbe gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Wir haben eine Stickstoffbestimmung dieses Körpers ausgeführt.

Berechnet für		
C_6H_4	$\text{N}=\text{N}$	C_6H_3
CH_3	---	N

		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
	N	15.73
		Gefunden
		16.2 pCt.

Das Benzoylderivat krystallisirt aus Alkohol in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Amidoazoparatoluol gelöst und rasch in Sulfosäuren verwandelt. Zur näheren Untersuchung derselben stellten wir das Baryumsalz in folgender Weise dar.

Salzsaures Amidoazoparatoluol wurde langsam in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure von 26 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Das erkaltete Gemisch wurde mit wenig Wasser verdünnt, wobei sich eine grüne Lösung bildete, aus der sich grauweisse Krystallnadeln der freien Sulfosäure abschieden. Durch Behandeln derselben mit kohlen-saurem Baryt erhielten wir das Baryumsalz in Form eines braunrothen krystallinischen Pulvers, welches bei 110° 11.26 pCt. Wasser verlor. Das Baryumsalz einer Disulfosäure mit 4 Molekülen Wasser hätte 12.2 pCt. Wasser verlieren müssen. Dagegen geht aus der Baryumbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz die Zusammensetzung derselben hervor.

Ber. für das Ba-Salz der Disulfosäure	Gefunden
Ba 26.31	26.48 pCt.

Die beschriebene Disulfosäure ist ein gelber Farbstoff von etwas rötherer Nuance als das als Echtgelb im Handel befindliche Gemisch der Sulfosäuren des Amidoazobenzols. Durch salpetrige Säure werden sowohl das Amidoazoparatoluol, als auch seine Disulfosäure leicht diazotirt; die entstandenen Diazoverbindungen geben bei ihrer Einwirkung auf β -Naphthol und dessen Sulfosäuren rothe Farbstoffe.

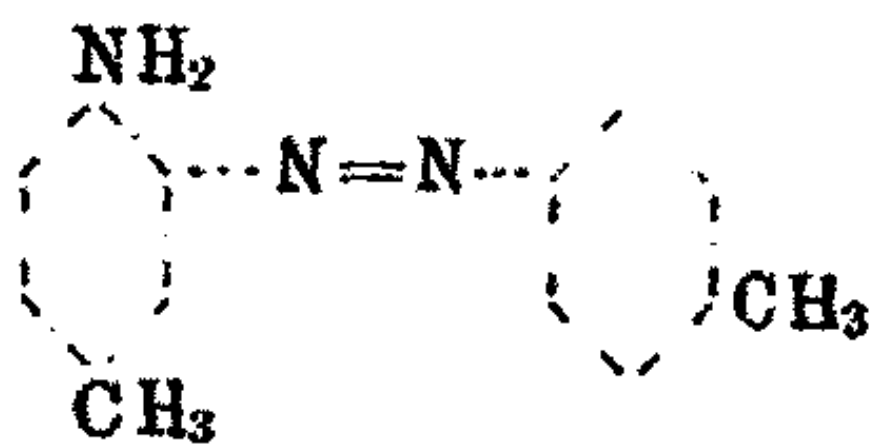
Die interessanteste Umsetzung erleidet unser neuer Amidoazokörper durch reducirende Agentien. Er wird durch dieselben glatt in Paratoluidin und Orthotoluyldiamin übergeführt. Es ist dies das erste Beispiel eines Amidoazokörpers der Benzolreihe, welcher bei der Reduktion ein Orthodiamin liefert. Behandelt man die durch Reduktion erhaltene farblose Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv violette Färbung. Es ist indess nicht möglich, selbst bei Anwendung von sehr viel Eisenchlorid die geringste Spur eines Chinons zu erhalten. Ebenso wenig gelingt es selbst nach Zusatz von Anilin-

chlorhydrat, durch Oxydation mit Kaliumbichromat, Saffranin zu erhalten. Es kann also unmöglich ein Paradiamin in dem Reduktionsprodukte vorhanden sein, auch Metadiamine liessen sich nicht darin auffinden. Dagegen lässt sich aus dem zur Trockne gebrachten Basengemisch durch Essigsäureanhydrid die so charakteristische Aethenylbase des Orthotoluyldiamins darstellen. Zu diesem Zwecke wird das entzinnete Reduktionsgemisch im Schwefelwasserstoffstrome zur Trockne verdampft, mit geschmolzenem essigsurem Natrium gemischt und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt. Aus dem gewaschenen Reaktionsprodukt zieht sehr verdünnte Salzsäure die Aethenylbase aus, während Acetparatoluid (Fp. 147°) ungelöst zurückbleibt. Es ist uns zwar nicht gelungen, diese Base von genau dem angegebenen Schmelzpunkte (203° Hobrecker, 198—199° Ladenburg) zu erhalten — unser Präparat schmolz selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 195° —, wir haben indessen durch Vergleichung unseres Produktes mit einem aus Orthonitroparacetoluid (Fp. 93°) dargestellten, sowie durch eine Stickstoffbestimmung in unserem Präparate die Identität desselben mit der von Hobrecker¹⁾ entdeckten Aethenylbase ausser allem Zweifel gestellt.

	Berechnet	Gefunden
N	19.178	19.17 pCt.

Den Siedepunkt der Aethenylbase fanden wir bei 350° C.

Auf Grund dieser Spaltung bei der Reduktion ergibt sich mit Gewissheit die schon aus der Bildungsweise wahrscheinliche Constitution unsres neuen Amidoazotoluols



Es geht daraus hervor, dass die Diazogruppe $---N=N---$ bei ihrem Eintritt in den Benzolkern, ebenso wie alle anderen, zwar eine bestimmte Stellung (die Parastellung zur vorhandenen Amidogruppe) bevorzugt, immerhin aber befähigt ist, auch andere Stellungen einzunehmen, wenn sie die bevorzugte Stellung besetzt findet.

Wir haben uns überzeugt, dass dies nicht blos beim Paratoluidin vereinzelt stattfindet; auch andere, bisher für nicht in diesem Sinne reaktionsfähig gehaltene Körper, wie z. B. Paradiätylamin u. s. w., sind im Stande, sich mit Diazoverbindungen zu Azokörpern zu vereinigen.

Zum Schlusse sei noch einiger complicirteren Umsetzungen des Amidoazoparatoluols gedacht.

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

Der eine von uns (W.) hat kürzlich in Gemeinschaft mit Thomas¹⁾ nachgewiesen, dass der bei vielen Reaktionen auftretende²⁾, insbesondere aber durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf salzsaures Anilin entstehende Körper $C_{36}H_{29}N_3$ identisch ist mit dem von Kimich³⁾ durch Einwirkung essigsäuren Anilins auf Nitrosophenol in unreinem Zustande erhaltenen, angeblich sauerstoffhaltigen Azophenin.

Ein ganz ähnlicher Körper entsteht durch andauerndes Erwärmen von Amidoazoparatoluol mit salzsaurem Paratoluidin in Paratoluidinlösung auf 90—100°. Er findet sich daher auch stets in rohem Amidoazoparatoluol, wenn dasselbe bei seiner Bereitung zu lange oder zu hoch erhitzt wurde. Dieser Körper krystallisirt aus Anilin oder Paratoluidin in granatrothen, flachen Nadeln, welche bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen und mit rothvioletter Farbe in concentrirter Schwefelsäure sich lösen. In Alkohol und Aether ist das Azophenin des Paratoluidins ganz unlöslich. Seine Analyse beweist, dass sich dasselbe aus sechs Tolygruppen in ganz ähnlicher Weise aufbaut, wie das Azophenin aus sechs Phenylgruppen.

	Berechnet für $C_{36}H_{29}N_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.95	81.83	81.42	81.80 pCt.
H	6.69	6.99	6.31	6.36 »
N	11.38	—	—	— »
	100.00.			

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper in naher Beziehung steht zu dem Produkte, welches Barsilowski durch direkte Oxydation des Paratoluidins erhalten hat⁴⁾.

Mit den Salzen primärer Basen setzt sich das Amidoazoparatoluol zu Farbstoffen der Indulinreihe um; das Studium dieser, sowie anderer Reaktionen des Amidoazoparatoluols möchten wir uns vorbehalten.

Mülhausen und Mannheim, im December 1883.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, p. 115.

²⁾ Witt, diese Berichte X, 1311.

³⁾ Kimich, diese Berichte VIII, 1028.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 105.

15. Ira Remsen und E. H. Keiser: Ueber das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Luft und feuchten Phosphor.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Mittheilung¹⁾ haben wir einige Versuche beschrieben, welche uns zu dem Schluss führten, dass, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft über feuchten Phosphor geleitet wird, keine Oxydation des Kohlenoxyds bewirkt wird. Die Herren Leeds²⁾ und Baumann³⁾ dagegen wurden früher zu dem Schluss geführt, dass die Oxydation leicht bewirkt wird. Haben diese Chemiker Recht, so folgt aus ihren Versuchen, dass, wenn feuchter Phosphor auf Sauerstoff wirkt, etwas gebildet wird, welches von freiem Sauerstoff und vom Ozon ganz verschieden ist.

Seit der Erscheinung unserer Mittheilung haben Leeds⁴⁾ und Baumann⁵⁾ beide die Resultate neuer Versuche veröffentlicht, und, da wir meinten, dass ihr Irrthum durch Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen, wie Baumwolle, Kautschuk, Kork u. s. w. hätte verursacht werden können, haben sie solche Substanzen ausgeschlossen. Leeds findet keine Ursache, seine erste Angabe im Mindesten zu modificiren. Baumann aber, der in der Herstellung seines Apparates die grösste Sorgfalt beobachtet hat, erhält Resultate, welche in mancher Hinsicht von den in seiner ersten Mittheilung⁶⁾ beschriebenen verschieden sind. In letzterer, wo er von der Leitung des Gemisches von Luft und Kohlenoxyd über den Phosphor spricht, sagt er: »das vorgelegte Barytwasser wird schon nach kurzer Zeit trübe und im Laufe einer Stunde bildet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlen-saurem Baryt«. In diesem Versuch wurden die Gase im Verhältnisse von drei Volumen Sauerstoff zu einem Volumen Kohlenoxyd angewandt. Die ganze Beschreibung macht den Eindruck, als ob die Oxydation sehr leicht bewirkt wird. In seiner letzten Mittheilung drückt sich Baumann viel vorsichtiger aus und, obwohl er immer noch darauf besteht, dass das Kohlenoxyd oxydirt wird, scheint die Oxydation viel weniger vollkommen zu sein als in den ersten Versuchen. Anstatt einen reichlichen Niederschlag zu erhalten, wurde jetzt nur ein sehr kleiner Niederschlag gebildet und die Bildung desselben brauchte eine viel längere Zeit wie folgende Stelle zeigt: »Nach den

¹⁾ American Chemical Journal 4, 454.

²⁾ Journal American Chemical Society 1, 232.

³⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie 5, 250.

⁴⁾ Chemical News 48, 25.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 2146.

⁶⁾ loc. cit.

ersten zwei Stunden zeigte sich schon eine deutliche Trübung, die von da ab stetig zunahm; da der Niederschlag hauptsächlich im Innern der Zuleitungsröhre abgeschieden wurde, wurde letztere nach weiteren 10 Stunden verstopft.«

Ferner, um die Oxydation zu beweisen, wurden jetzt sehr grosse Volumina Luft mit wenig Kohlenoxyd gemischt über den Phosphor geleitet. In einem Versuch wurden »100 cem Kohlenoxyd nach je zwei Stunden der zugeleiteten Luft beigemischt«. In einem zweiten wurden »700 cem Kohlenoxyd in starker Verdünnung mit Luft« gebraucht, und dieses Gemisch wurde während 15 Stunden über Phosphor geleitet. In diesem Falle waren 36.6 mg Kohlensäure gebildet worden. Es waren 2.6 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds zur Oxydation gelangt. In einem dritten Versuch wurde ein Gemisch von 30 L Luft und 2.45 L Kohlenoxyd während 12 Stunden über Phosphor geleitet; und es waren 6.46 mg Kohlensäure gebildet worden, was der Oxydation von 1.3 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds entspricht.

Natürlich lässt sich nichts gegen die Anwendung grosser Volumina Luft einwenden, wenn man zugleich durch Controlversuche zeigt, dass hierdurch kein Irrthum eingeführt wird, und das hat Baumann scheinbar gethan. Indem er von der Durchleitung von Luft allein spricht, sagt er: »Hält man den Luftstrom so, dass in der Secunde nicht mehr als zwei bis drei Blasen hindurchtreten, so entsteht auch nach mehreren Tagen nicht mehr als eine ganz leichte Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryt.«

Ueber den neuen Versuch von Leeds brauchen wir nur wenig zu sagen. Dieser Chemiker füllte eine 10 L fassende, mit Glasstöpsel versehene Flasche mit einem Gemisch gleicher Theile Luft und Kohlenoxyd, und liess das Gemisch sechs Tage in Berührung mit feuchtem Phosphor stehen. Der Stöpsel wurde dann herausgenommen und durch einen Kork ersetzt. Der Hals der Flasche wurde unter Quecksilber gebracht und die Gase ausgezogen und durch Barytwasser geleitet. Es wurde ein Niederschlag, der 15.5 mg Kohlensäure entspricht, erhalten. Es ist klar, dass durch Stehen während sechs Tagen in der fest geschlossenen Flasche der Sauerstoff der Luft vollständig verbraucht werden musste und dass die Gase sich unter vermindertem Druck befanden. Beim Oeffnen der Flasche nun wurden scheinbar keine Vorsichtsmaassregeln getroffen, um den Eintritt der gewöhnlichen Luft zu verhindern und es musste eine nicht kleine Quantität derselben Eintritt gefunden haben — allerdings nicht genug, um die gefundene Menge Kohlensäure zu geben, aber genug um einen sichtbaren Niederschlag in dem Barytwasser zu verursachen. Wir haben aber eine zweite Fehlerquelle entdeckt, welche von grösserer Wichtigkeit ist und welche genügt, um das Resultat zu erklären.

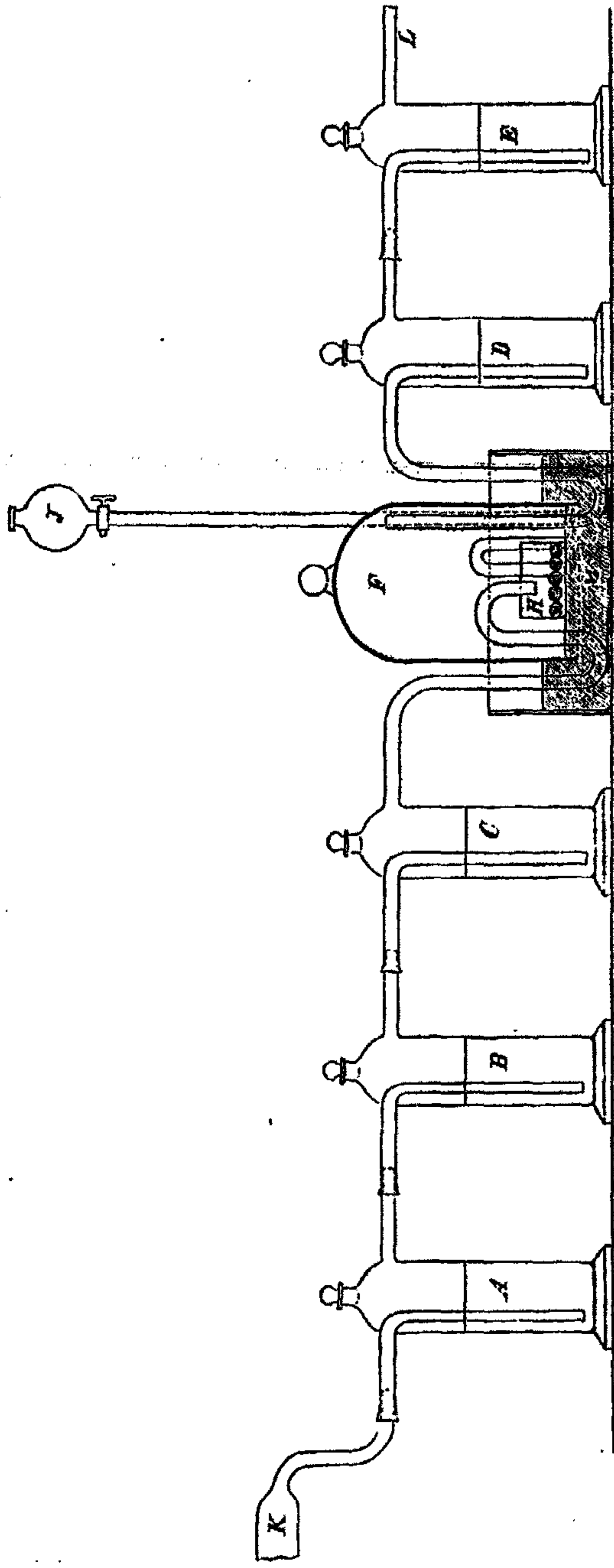
Obwohl wir von der Richtigkeit unserer ersten Resultate überzeugt waren, haben wir nichtsdestoweniger unsere Versuche sorgfältigst wiederholt und sind dabei zu demselben Schluss geführt wie früher. Ein genaues Studium der Mittheilung von Baumann führte uns zu der Vermuthung, dass möglicherweise eine sehr geringe Oxydation doch stattfinden könnte, so gering, dass bei Anwendung verhältnissmässig kleiner Volumina Luft sie der Beobachtung entgeht. Da in unseren ersten Versuchen kleine Volumina angewandt wurden, haben wir es für unsere Pflicht gehalten, mit Anwendung grösserer Volumina der Gase die Versuche zu wiederholen.

Zuerst leiteten wir vollständig gereinigte Luft durch einen Apparat, der so eingerichtet war, dass alle Berührung der Luft mit organischen Substanzen ausgeschlossen war. Der Gasstrom war ebenso langsam wie in Baumann's Versuchen, und die Gase wurden, nachdem sie aus dem Gefäss mit Phosphor ausgetreten waren, durch etwas mehr Wasser gewaschen, als von Baumann angewandt wurde. Nachdem sechs bis acht Liter Luft durchgegangen waren, zeigte sich eine deutliche Trübung in dem Barytwasser, und diese wurde immer grösser, und, nachdem 25—30 L in 12—15 Stunden passirt hatten, war ein deutlicher Niederschlag vorhanden. Dieser Niederschlag wurde sorgfältig auf Phosphorverbindungen geprüft, aber es konnte keine Spur desselben gefunden werden. Der Versuch wurde mit genau demselben Resultat wiederholt. Es ist also klar, dass trotz der bestimmten Angabe Baumann's Kohlensäure gebildet wird, selbst bei Abwesenheit des Kohlenoxyds, und ehe man die genannten Versuche anstellen kann, muss die Ursache dieser Bildung entdeckt und womöglich vermieden werden.

Karsten¹⁾ hat gezeigt, dass wenn Luft allein in Berührung mit organischen Substanzen wie Kork, Kautschuk u. s. w. kommt, Kohlensäure gebildet wird, und dass, wenn ein grosses Volumen Luft vollständig von Kohlensäure befreit durch Kalkwasser geleitet wird, ein Niederschlag immer gebildet wird, wenn nicht jede Berührung mit organischen Substanzen vermieden ist. Neulich hat Störer²⁾ diese Beobachtung bestätigt. Es schien uns deshalb möglich, dass die in unseren Versuchen mit Luft allein erhaltene Kohlensäure entweder aus der organischen Materie der Luft hätte herkommen können oder durch Einwirkung der Luft auf die Verbindungsschläuche und Korke der für die Reinigung der Luft bestimmten Waschflaschen gebildet wurde. Wir haben also zunächst unseren Apparat so eingerichtet, dass alle organische Materie vollständig ausgeschlossen wurde. Dies haben wir durch den in der Zeichnung illustrierten Apparat bewirkt (siehe Abbildung Seite 86).

¹⁾ Pogg. Ann. 115, 348.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 5, 69.



Die Waschflaschen *A, B, C, D, E* wurden von einem geschickten Glasbläser nach unseren Angaben gemacht. Sie sind mit Glasstöpseln versehen und die Austrittsröhre einer jeden ist so geschliffen, dass sie luftdicht in die Zuleitungsröhre der nächstfolgenden Flasche passt. Die Röhre *K*, nur theilweise sichtbar, ist ungefähr 30 cm lang und von schwer schmelzbarem Glase. Das Gefäß *F* ist eine gewöhnliche Glasglocke von 1250 ccm Inhalt. Diese wird über Quecksilber festgehalten. Auf dem Quecksilber schwimmt eine kleine Krystallisirschale *H*, welche den Phosphor enthält. Die Röhre von der letzten Waschflasche, durch welche die Luft geleitet wird, ehe sie in Berührung mit dem Phosphor kommt, ist so gebogen, dass sie unter den Rand der Glocke geht, dann aufwärts in den verschlossenen Raum über dem Quecksilber, und dann wieder abwärts gegen den Phosphor. Die Röhre, durch welche das Kohlenoxyd geleitet wird, ist in derselben Weise gebogen. Eine lange Trichterröhre *J* ist ähnlich gebogen, reicht aber auf den Boden der Schale, in der der Phosphor sich befindet. Mittelst dieser kann man den Phosphor mit Wasser bedecken oder die Schale entleeren, ohne den ganzen Apparat auseinander nehmen zu müssen. Die Röhre, welche dazu dient, die Gase aus der Glocke zu leiten, ist, wie die zwei schon beschriebenen, gebogen, nur ist sie nicht abwärts gegen den Phosphor gerichtet, sondern aufwärts. Zwei Verbindungsstellen, welche nicht aus geschliffenem Glase gefertigt waren, waren sorgfältig aus Gips gemacht.

So gebrauchten wir den Apparat in mehreren Versuchen mit Luft allein. Der Verlauf des Versuchs war wie folgt: Die Luft war in einem 30 L fassenden Gasometer enthalten. Aus diesem wurde sie langsam (2—3 Blasen in der Sekunde) in die Röhre *K*, welche dunkelroth erhitztes Kupferoxyd enthielt, eingeleitet, dann durch die drei Waschflaschen, wovon die zwei ersten Natronlauge und die letzte Barytwasser enthielten. Sie wurde dann in die Glocke geleitet, die den Phosphor enthielt. Es wurde dafür Sorge getragen, dass während des Versuchs die Temperatur beinahe constant bei 24° blieb. Die Menge des Phosphors, die nicht von Wasser bedeckt war, schwankte von 20 bis vielleicht 70—80 g. Gewöhnlich war sie 20—30 g. Aus der Glocke wurde die ozonirte Luft mit den beigemischten Gasen durch die Waschflasche *D* geleitet, welche 30—40 ccm destillirtes Wasser enthielt, und dann in concentrirtes Barytwasser. Die Flasche, welche das Barytwasser enthielt, wurde durch Kalihydrat vor der gewöhnlichen Luft geschützt.

Wir vermögen nicht zu sehen, dass in unserem Apparat oder in der Anstellung des Versuchs irgend wo eine mögliche Fehlerquelle vorliegt. Nun haben wir aber unter diesen Umständen genau dasselbe Resultat erhalten als in den ersten Versuchen mit Luft, d. h. wenn Luft allein für eine genügend lange Zeit durch den Apparat geleitet

wurde, gab sie einen Niederschlag in der letzten Flasche. Zehn Liter verursachen immer eine deutliche Trübung und 20—30 Liter geben einen Niederschlag. Da keine Fehlerquelle vorhanden war, so folgt daraus, dass die erhaltene Kohlensäure ihren Ursprung in Kohlenstoff hat, der in dem Phosphor enthalten ist. Diesem Schluss kann man sich nicht entziehen. Dass Kohlenstoff in dem Phosphor enthalten sein sollte ist nicht überraschend, wenn wir die Darstellungsmethode in Betracht ziehen. Die Gegenwart des Kohlenstoffs in dem Phosphor, wie er zuerst erhalten wird, ist sogar wohl bekannt, und Chromsäure wird angewandt um den Phosphor davon zu befreien. Man könnte kaum erwarten, dass diese Reinigungsmethode allen Kohlenstoff oxydiren würde und unsere Versuche liefern den Beweis, dass dies in Wirklichkeit nicht erreicht wird. Ob der Kohlenstoff in chemischer Verbindung vorhanden ist oder nicht, lässt sich nicht leicht sagen. Der Phosphor den wir untersuchten schien vollkommen homogen zu sein. Wir konnten keine dunklen Theilchen darin beobachten. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff war klar und beim Stehen setzte sich Nichts zu Boden. Ferner haben wir Phosphor sorgfältig im Wasserstoffstrom destillirt und damit dasselbe Resultat erhalten. Wir sind desshalb geneigt zu glauben, dass der Kohlenstoff in chemischer Verbindung mit dem Phosphor ist.

Wir haben einige Versuche angestellt um die Menge des vorhandenen Kohlenstoffs zu bestimmen, aber bis jetzt haben wir wenig Erfolg gehabt. Eine einfache Methode um seine Gegenwart zu zeigen besteht darin, dass man ein Stück Phosphor in einer Porzellanschale verbrennt, welche auf Wasser unter einer mit Glashahn versehenen Glasglocke schwimmt. Nach der Verbrennung lässt man das Gefäss einige Zeit stehen, bis die weissen Wolken vollständig verschwunden sind. Das Gas wird dann durch Wasser und schliesslich in Barytwasser geleitet, wo regelmässig die Bildung eines nicht unbedeutenden Niederschlags beobachtet wird. Die in der Glocke befindliche Luft muss natürlich gereinigt sein. Da die Glocke nur momentan geöffnet wird, um die Einstellung der Schale mit dem brennenden Phosphor zu ermöglichen, so kann nur eine Spur Kohlensäure auf diese Weise eintreten.

Die vollständige Oxydation einer gewogenen Menge Phosphors mittelst Chromsäure und Bestimmung der gebildeten Kohlensäure gab unbefriedigende Resultate, da es unmöglich war die Einwirkung zu controlliren und zu gleicher Zeit vollständige Oxydation des Phosphors zu erlangen. Mit concentrirten Lösungen wird die Einwirkung zuweilen sehr energisch, wenn die Temperatur nicht niedrig gehalten wird. Mittelst der Versuche mit Chromsäure konnten wir durch die Bildung eines Niederschlags von kohlensaurem Baryt die Gegenwart des Kohlenstoffs leicht nachweisen; obwohl wir aber die Menge des

Niederschlags in einigen Fällen bestimmten, haben die Resultate wenig Werth, da die Oxydation offenbar unvollständig war.

Ähnliche Versuche mit Salpetersäure waren als quantitative Analysen auch erfolglos; sie zeigten aber deutlich die Gegenwart des Kohlenstoffs.

Schliesslich haben wir einen Apparat so eingerichtet, wie man ihn zur Darstellung des Phosphorpenoxyds benutzt. Die Verbrennung des Phosphors wurde mittelst reiner Luft bewirkt, und nachdem die Gase vollständig gewaschen waren, wurden sie durch Barytwasser geleitet. Es wurde auch hier ein Niederschlag gebildet, aber wegen der Bildung von rothem Phosphor und unvollständiger Oxydation war die Wirkung bei weitem nicht vollständig.

Wir haben Versuche angestellt um festzustellen in wie fern Veränderungen in der Menge des Phosphors, welcher der Wirkung der Luft ausgesetzt war, Veränderungen in der Menge des gebildeten kohlen sauren Baryts verursachten. Wir haben gefunden, dass die Grösse des Niederschlags deutlich beeinflusst wird von der Stärke des Luftstroms, der Temperatur und von der Menge des Phosphors. Ist aber die Temperatur zwischen 20 und 25° des Luftstroms so, dass zwei bis drei Blasen in der Secunde durchgehen, und die Menge des Phosphors etwa 20—30 g, so wird beim Durchleiten von 10 L Luft ein kleiner Niederschlag immer gebildet, während beim Durchleiten von 25—30 L ein nicht unbedeutender Niederschlag gebildet wird.

Die oben beschriebenen Thatsachen beweisen allerdings nicht, dass Kohlenoxyd durch Luft und feuchten Phosphor nicht oxydirt wird. Es ist aber einleuchtend, dass in Versuchen über den Gegenstand die Gegenwart des Kohlenstoffs berücksichtigt werden muss. Um einen endgültigen Schluss zu erreichen, haben wir vergleichende Versuche angestellt. Es wurden zuerst ungefähr 25 L. Luft durch den Apparat geleitet unter genauer Beibehaltung gewisser Bedingungen. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Flasche, in der der Niederschlag war, weggenommen, gleich darauf zugemacht und zur Vergleichung bei Seite gestellt. Das Waschwasser in der Flasche *D* wurde durch eine neue Portion ersetzt, und eine neue Flasche an die Stelle von *E* angebracht. Nachdem ungefähr ein Liter Luft durch den Apparat gegangen war, wurde die nöthige Menge Barytwasser schnell durch einen Faltenfilter in die Flasche filtrirt. Der Versuch wurde jetzt mit dem Unterschied allein wiederholt, dass während der Durchleitung von 25 L Luft ein sehr langsamer Strom sorgfältig gereinigtes aus reiner Schwefelsäure und Ameisensäure dargestelltes Kohlenoxyd durch drei Waschflaschen geleitet und dann durch eine gebogene Röhre in das den Phosphor und die Luft enthaltende Gefäss gebracht. Der Strom wurde so regulirt, dass während des Versuchs (von 3 bis 8 Stunden) 3 L Kohlenoxyd verbraucht wurden. Dieselbe

langsame Bildung eines Niederschlags wurde beobachtet bei Anwendung des Kohlenoxyds wie mit Luft allein. Nach Beendigung des Versuchs konnten wir keinen Unterschied in der Grösse der kleinen Niederschläge in den zwei Fällen bemerken. Diese waren zu klein um eine genaue Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure zu ermöglichen. Durch Vergleichung mit grösseren Niederschlägen, die gewogen wurden, schätzten wir, dass sie nicht mehr als 1 bis 2 mg wiegen konnten. Den einzigen Schluss, den wir hieraus ziehen können, ist, dass Kohlenoxyd durch Luft und feuchten Phosphor nicht oxydirt wird.

Der von Leeds erhaltene Niederschlag, den er der Oxydation des Kohlenoxyds zuschreibt, muss hauptsächlich durch Oxydation des in dem Phosphor enthaltenen Kohlenstoffs gebildet werden. Wir haben gezeigt, dass die Menge der durch Verbrennen von Phosphor in einigen Litern reiner Luft gebildeten Kohlensäure nicht unbedeutend ist. Sie ist, wie wir glauben, gross genug um die Bildung des ganzen von Leeds erhaltenen Niederschlages zu erklären.

Dass Baumann Niederschläge erhielt, als er mit grossen Volumina Luft arbeitete, ist leicht erklärlich; dass sie so gross wie angegeben waren, lässt sich weniger leicht erklären. Dass sich ferner nur eine ganz leichte Trübung bildete, als Luft mehrere Tage durch den Apparat geleitet wurde, ist uns vollkommen unverständlich.

Die Ursache, warum wir in unseren ersten Versuchen die Gegenwart des Kohlenstoffs nicht entdeckten, liegt einfach in der Thatsache, dass wir mit kleinen Volumina Luft arbeiteten. In den wenigen Versuchen, bei welchen wir mit grösseren Volumina arbeiteten, wurde die Bildung einer leichten Trübung vernachlässigt, da dieselbe auch mit Luft allein erhalten wurde. Wir sind ferner geneigt zu glauben, dass der feuchte Asbest, durch den die Gase geleitet wurden, eine geringe Menge der Kohlensäure zurückhielt. Wir haben gefunden, dass diese Methode der Reinigung ganz überflüssig ist, und dass das Wasser in der kleinen Waschflasche genügend ist, um alle Spuren von Phosphorverbindungen zurückzuhalten. Solche Verbindungen haben wir niemals in dem Niederschlag von kohlensaurem Baryt finden können, und war der Gasstrom nicht schneller als gewöhnlich, so haben wir keine Phosphorverbindungen selbst in der ersten Waschflasche finden können.

Obwohl unsere Versuche sehr viel Zeit und Arbeit gekostet haben, so ist doch der schliesslich angewandte Apparat einfach, und die Versuche lassen sich mit verhältnissmässig wenig Mühe wiederholen. Wir hoffen also, dass Fachgenossen, welche sich für den Gegenstand interessieren, die Zeit dazu finden werden. Es ist aber absolut nothwendig, dass alle von uns angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet werden.

Es scheint gewiss merkwürdig, dass Kohlenoxyd durch Luft in Gegenwart von feuchtem Phosphor, wo Ozon fast immer gebildet

wird, nicht oxydirt wird. Sind unsere gewöhnlichen Vorstellungen über diese Art der Ozonbildung richtig, so spaltet der Phosphor die Sauerstoffmoleküle und verbindet sich mit einem Theil der freien Atome, während andere Sauerstoffatome als Ozonmoleküle zusammen-treten. Nach dieser Vorstellung sollten in der nächsten Umgebung des Phosphors freie Sauerstoffatome sein, und es lässt sich gegenwärtig nicht erklären, warum eine ungesättigte Verbindung wie Kohlenoxyd dadurch nicht oxydirt wird. Dass die Oxydation nicht stattfindet, ist ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Kohlenoxyds gegen Ozon bei der Zersetzungstemperatur des letzteren, denn der Eine von uns (R.) hat gezeigt ¹⁾, dass wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ozon durch eine bis 300° erhitzte Röhre leitet, eine Temperatur hoch genug um alles Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zu verwandeln, keine Oxydation des Kohlenoxyds stattfindet. In diesem Versuch sind die Bedingungen gerade das Gegentheil von den in dem Versuch mit Phosphor. In beiden Fällen aber sollten sich nach den herrschenden Ansichten freie Sauerstoffatome bilden, und in dem Zeitintervall, wie kurz auch dieses sein mag, zwischen der Zersetzung des Ozons und der Bildung des Sauerstoffs in dem einen Versuch und zwischen der Spaltung der Sauerstoffmoleküle und der Bildung des Ozons in dem anderen sollten sie vorhanden sein.

Warum Kohlenoxyd durch Ozon unter gewöhnlichen Umständen nicht oxydirt wird, ist eine Frage, welche sich mit unseren jetzigen Kenntnissen nicht beantworten lässt, noch weniger können wir die Thatsache erklären, dass es von den bei der Zersetzung des Ozons durch Hitze gebildeten Gasen oxydirt wird, noch von den bei der Bildung des Ozons durch die Wirkung des Phosphors auf feuchte Luft.

Gegenwärtig liegt nur ein Versuch vor, wonach es möglich erscheint, von dem gewöhnlichen Sauerstoff ausgehend, diesen so zu verändern, dass er Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag. Dies ist der Versuch von Baumann ²⁾ mit Palladiumwasserstoff. Da aber Traube ³⁾ gezeigt hat, dass Palladiumwasserstoff mit Wasserstoffsperoxyd zusammen das Kohlenoxyd oxydirt, eine Beobachtung, welche wir constatirt haben ⁴⁾, und da ferner bei der Wirkung des Palladiumwasserstoffs auf Luft und Wasser Wasserstoffäperoxyd gebildet wird, so muss die Frage nach der oxydirenden Wirkung des Palladiumwasserstoffs auf Kohlenoxyd wenigstens als eine offene betrachtet werden.

¹⁾ American Chemical Journal 4, 50.

²⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie 5, 250.

³⁾ Diese Berichte XV, 2854.

⁴⁾ American Chemical Journal 4, 454.

Die Beobachtung von Leeds, dass wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aussetzt, Kohlensäure gebildet wird, liefert keinen Beweis von der Bildung des aktiven Sauerstoffs, denn Andrews und Tait¹⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn die stille Entladung auf Kohlenoxyd allein wirkt, Kohlensäure gebildet wird.

Johns Hopkins Universität, Baltimore, Ver. Staaten,
im December 1883.

16. C. Böttinger: Ueber einige Pyridinabkömmlinge.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren²⁾ theilte ich in diesen Berichten Einiges über Abkömmlinge der Uvitoninsäure mit, unterliess es aber meinen Angaben analytische Beläge beizufügen. Ich möchte mir erlauben, diese nachträglich folgen zu lassen.

I. Picolinmonocarbonsäure.

Die aus Wasser krystallisirte Substanz, deren Eigenschaften früher angegeben worden sind, bindet ein Molekül Wasser, welches sie an trockner Luft langsam, beim Erhitzen auf 100° rasch verliert.

0.25 g Substanz verloren bei 100° 0.0282 g Wasser, entspr. 11.28 pCt. Wasser.

Die Formel $C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$ verlangt 11.62 pCt. Wasser.

Picolinmonocarbonsaures Baryum wird durch Neutralisiren der Picolinmonocarbonsäure in wässriger Lösung mit kohlsaurem Baryum gewonnen und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches, in breiten glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, welches beim Liegen an der Luft verwittert, beim Erhitzen schmilzt und in höherer Temperatur Picolin entwickelt.

0.2182 g Salz verloren bei 120° 0.0673 g Wasser entspr. 30.84 pCt. Wasser.

0.1512 g getrocknetes Salz lieferten 0.0830 g schwefelsaures Baryum entspr. 32.29 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Ba + 11H_2O$; bei Abgabe von 10 Molekülen Wasser 30.56 pCt.

Berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Ba + H_2O$: 32.08 pCt. Baryum.

¹⁾ Philosophical Transactions 1860, p. 126.

²⁾ Diese Berichte XIII, 67; XIV, 2048.

Picolinmonocarbonsaures Calcium, bereitet durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk, ist leicht löslich in Wasser und geneigt übersättigte Lösungen zu bilden. Das in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Säulen krystallisirende Salz verliert beim Erhitzen auf 120° kein Wasser, schmilzt in höherer Temperatur und entwickelt Picolin.

0.0946 g Salz lieferten 0.0162 g Calciumoxyd entspr. 12.23 pCt. Calcium.

Berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Ca + H_2O$: 12.12 pCt. Calcium.

Das Sulfat und Oxalat der Picolinmonocarbonsäure lösen sich leicht in Wasser; das Platinchloriddoppelsalz des Picolinmonocarbonsäurechlorhydrats löst sich leicht in Wasser, Alkohol und lässt sich nur in Blättern gewinnen, wenn letztere Substanz mit concentrirter Platinchloridlösung zerrieben wird.

II. Pyridindicarbonsäure.

Die von mir früher gekennzeichnete Substanz krystallisirt aus Wasser mit einem Molekül Wasser, welches sie bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 100° verliert.

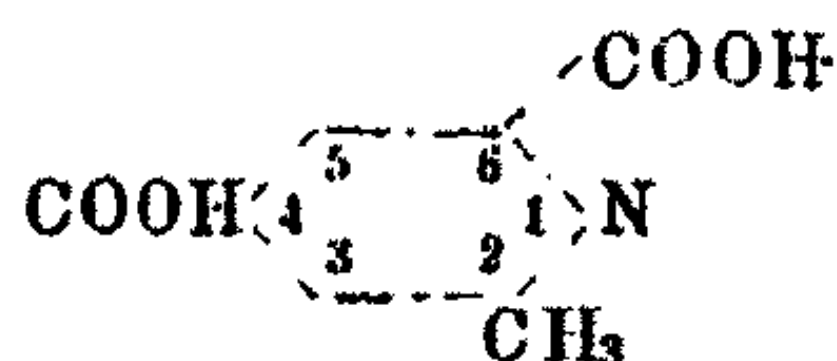
0.3365 g Substanz verloren bei 100° 0.0339 g Wasser entspr. 10.07 pCt. Wasser.

Berechnet für $C_7H_5NO_4, H_2O$: 9.74 pCt. Wasser.

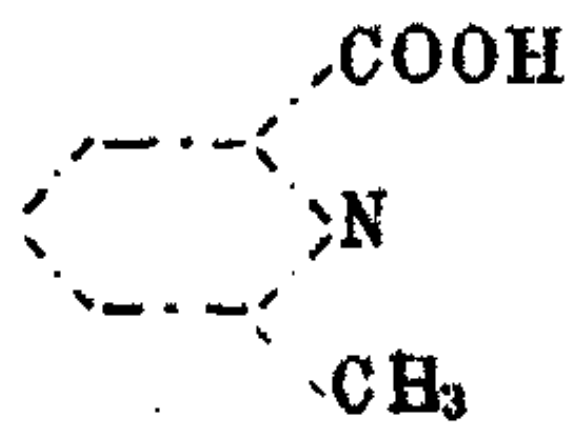
Die Pyridindicarbonsäure¹⁾ besitzt schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich in Schwefelsäure und Salzsäure leicht auf, doch verliert die salzsaure Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade alle Salzsäure.

Das Baryumsalz der Pyridindicarbonsäure bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

¹⁾ Diese Säure besitzt Aehnlichkeit mit der Isocinchomeronsäure, ist aber nicht identisch mit derselben. Die von mir gefundenen Resultate erklären sich auch sehr gut, wenn man die Annahme macht, dass der Uvitoninsäure folgende Constitution zukomme:



Der Picolinmonocarbonsäure käme dann höchst wahrscheinlich die Formel:



, der γ -Pyridincarbonsäure die Formel $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ zu.

0.1742 g Substanz verloren bei 140° 0.137 g Wasser entspr. 7.86 pCt. Wasser.

0.1605 g getrocknetes Salz lieferten 0.1232 g BaSO₄ entspr. 45.20 pCt. Baryum.

Berechnet C₇H₃BaNO₄ + 1½H₂O: für H₂O = 8.20 pCt.

Berechnet C₇H₃BaNO₄: für Ba = 45.36 pCt.

Die Analyse des in Wasser fast unlöslichen pyridindicarbonsauren Calciums ergab folgende Resultate:

0.3317 g Substanz verloren bei 140° 0.156 g Wasser entspr. 4.70 pCt. Wasser.

0.1576 g getrocknetes Salz lieferten 0.1055 g schwefelsauren Kalk entspr. 19.69 pCt. Calcium.

Berechnet C₈H₃CaNO₄ + ½H₂O: für H₂O = 4.2 pCt.

Berechnet C₇H₃CaNO₄: für Calcium = 19.50 pCt.

Das sehr charakteristische Kupfersalz der Pyridinmonocarbonsäure, welche man durch Erhitzen dieser Pyridindicarbonsäure gewinnt, bildet blaugrüne, unregelmässig sechseckige Blättchen, welche die Zusammensetzung (C₆H₄NO₂)₂Cu + 4H₂O besitzen.

III. Tricarbopyridinsäure.

Von den Salzen dieser zweckmässig Trimesitinsäure zu nennenden Substanz erwähne ich die folgenden:

Tricarbopyridinsaures resp. trimesitinsaures Baryum.

Zur Analyse wurde Salz verwendet, welches exsiccator trocken war.

0.3494 g Substanz verloren bei 130° 0.0335 g Wasser entspr. 9.53 pCt. Wasser.

0.1969 g getrocknetes Salz lieferten 0.1603 g schwefelsaures Baryum entspr. 47.86 pCt. Baryum.

Berechnet für (C₈H₂ba₃NO₆) + 3½H₂O: für 2½ Moleküle Wasser 9.58 pCt.

Berechnet für (C₈H₂ba₃NO₆) + H₂O = 47.62 pCt. Baryum.

Trimesitinsaures Calcium. Versetzt man die Lösung der Trimesitinsäure mit essigsaurem Kalk, so entsteht ein in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag, welcher lufttrocken analysirt wurde.

0.1698 g Salz verloren bei 200° 0.255 g Wasser entspr. 15.02 pCt. Wasser.

0.1826 g getrocknetes Salz lieferten 0.1013 g schwefelsaures Calcium entspr. 16.31 pCt. Calcium.

Berechnet für C₈H₃CaNO₆ + 2½H₂O: für 2½H₂O 15.3 pCt.

Berechnet für C₈H₃CaNO₆: 16.06 pCt. Calcium.

Trimesitinsaures Kupfer. Dieses grünblaue Salz scheidet sich als in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn die mit essigsaurem Kupfer versetzte Lösung des trimesitinsauren Ammoniaks eingekocht wird.

0.2086 g Substanz verloren bei 150° 0.0339 g Wasser entspr. 16.2 pCt. Wasser.

0.1743 g getrocknetes Salz lieferten 0.0502 g Kupferoxyd entspr. 28.06 pCt. Kupfer.

Berechnet für $C_8H_3CuNO_6 + 3H_2O$: für $3H_2O$ 16.54 pCt.

Berechnet für $C_8H_3CuNO_6$: für Cu 23.27 pCt.

Trimesitinsaures Silber, ein gelatinöser Niederschlag, welcher sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des trimesitinsauren Ammoniaks mit Silbersalpeter abscheidet. Wird er mit der Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt er sich in ein krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen bläst sich das Salz unter Abgabe von Pyridin stark auf.

0.1354 g exsiccatorrockene Substanz lieferten 0.08 g Silber entspr. 59.08 pCt. Silber.

Berechnet für $C_8H_2Ag_3NO_6 + H_2O$: für 58.91 pCt. Silber.

Bezüglich der Uvitoninsäure bemerke ich noch, dass deren in Alkohol unlösliches Kaliumsalz beim Erhitzen mit alkoholischem Jodäthyl auf 130° in den öligen Uvitoninsäureäther umgewandelt wird. Dieser löst sich nicht in verdünntem Ammoniak, aber in Salzsäure. Der Aether ist destillirbar, wenn er in kleinen Mengen rasch erhitzt wird. Bei längerem Erhitzen zersetzt er sich.

Worms a./Rh., den 8. Januar 1883.

17. Emil Berglund: Neue Methode zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher angewandten Methoden zur qualitativen Scheidung obengenannter Elemente haben, wie bekannt, ihre Uebelstände: entweder sind dieselben nicht hinreichend genau, oder auch gar zu umständlich. Ich habe deshalb versucht, eine neue Methode auszuarbeiten, die gleichzeitig einfach und zuverlässig ist; wie nachstehend beschrieben, scheint sie mir diesen Bedingungen völlig zu entsprechen.

Die Methode gründet sich zunächst darauf, dass die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen, beim Kochen mit Kupfer-

oxyd in einer alkalischen Lösung entschweifelt und in die Sauerstoffverbindung verwandelt werden. Von Interesse sowohl, wie von einer gewissen Bedeutung für die Methode ist, dass sich hierbei eine Oxydation vollzieht, auch in der Hinsicht, dass die drei Elemente dabei immer auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht werden; das Kupfer bildet nämlich mit dem Schwefel nicht Kupri- sondern Kuprosulfid. Löst man z. B. Stannosulfid in Natrium-Hydrat oder -Sulfid, so entsteht daraus nicht Stannoxyd, sondern Zinnsäure. Auf gleiche Art wird Antimontrisulfid in Antimonsäure und Arsentrisulfid in Arsensäure verwandelt. Wird Natriumsulfid mit Kupferoxyd gekocht, so nimmt das Kupfer nur einen Theil des Schwefels auf, und der Rest wird, wie es scheint, zu Polythionsäuren oxydirt. Ich beabsichtige die dabei vorgehenden Reaktionen näher zu studiren.

Das angegebene Verhältniss ist von Bedeutung; denn obwohl die Methode die drei Elemente in ihren höchsten Oxydationsgraden voraussetzt, können doch die angewandten Schwefelverbindungen die Niedrigeren sein.

Kupferoxyd wirkt besonders leicht auf die gelösten Schwefelverbindungen, obwohl die dichteren Arten natürlicher Weise langsamer wirken, als die lockereren; da indessen die Letzteren bei der Reaktion einen recht voluminösen Bodensatz ergeben, ziehe ich die Erstgenannten vor; geeignet ist das mit Natriumcarbonat ausgefällte, (Natriumhydrat giebt ein allzu lockeres Produkt) und bei 100—150° getrocknetes Oxyd. Die geeignetste Form des Kupferoxyds habe ich jedoch aus dem Nitrat folgendermaassen hergestellt: In einer ziemlich kleinen Porcellanschale wurde die Nitratlösung bis zur Trockne verdunstet, und der Rest erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, dann die Masse abgekühlt und pulverisirt, das Pulver in eine möglichst kleine Porcellanschale gethan und auf Drahtnetz unter ständigem Umrühren erhitzt, bis alles Nitrat sich zersetzte; doch darf die Hitze nicht grösser sein, als gerade nothwendig. Das gewonnene Oxyd wurde darauf in einem Achatmörser staubfein zerrieben.

Das so hergestellte Kupferoxyd wird in einigen Minuten entschweifelt, und liefert einen sehr schweren und leicht abzufiltrirenden Bodensatz. Die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen dürfen nicht in Natriumhydrat, sondern in Natriumsulfid gelöst werden, da es sich nämlich in gewissen Fällen, besonders wenn Antimon und Arsen gleichzeitig zugegen sind, mit Schwierigkeiten verknüpft gezeigt hat mit Hilfe von Natriumhydrat eine vollkommene Lösung zu Stande zu bringen.

Bei der Entschweifung verfährt man passend folgendermassen: die auf gewöhnliche Weise in Schwefelammon gelöst und mit Salzsäure ausgeschiedenen Sulfide werden gut ausgewaschen und von dem

Filter mit nicht zu wenig Wasser in eine Porcellanschale gespritzt, wonach die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wird; darauf fügt man Schwefelnatrium (bedeutender Ueberschuss zu vermeiden) vorsichtig unter Umrühren und fortgesetztem schwachen Kochen hinzu, bis eine völlig klare Lösung erreicht ist oder man sich überzeugt hat, dass der möglicher Weise übrigbleibende schwarzbraune Rest Kupfersulfid ist, welcher aus dem ursprünglichen Schwefelwasserstoffniederschlag in die Lösung mit Schwefelammon gegangen ist. Ohne Rücksicht auf vielleicht ungelöstes Kupfersulfid setzt man jetzt Kupferoxyd zu, und lässt das Kochen unter Umrühren fortfahren. Außerst leicht zu entscheiden ist, wann die Entschwefelung eine vollkommene geworden ist; das Kupfersulfid sinkt nämlich dann als sehr schweres Pulver zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit ist vollständig farblos, nicht mehr gelb, wie vorher; ist diese Veränderung nicht nach Verlauf von 2—3 Minuten Kochens eingetreten, so muss mehr Kupferoxyd zugesetzt werden; doch ist es besser, wenn man gleich von Anfang in hinreichender Menge Kupferoxyd zuführt.

Nachdem die Lösung auf obenstehende Art entschwefelt ist, wird dieselbe noch warm filtrirt. Im Filtrate finden sich Zinn, Antimon und Arsen als resp. Natrium-Stannat, -Antimoniat und -Arsenat. War der Antimongehalt bedeutend, so giebt sich dessen Gegenwart schon bei der Abkühlung des Filtrates durch Bildung eines weissen, körnigen Niederschlages zu erkennen. Nach der Abkühlung wird die Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Volumen Alkohol vermischt, wodurch das Antimon sich als ein äusserst feiner weisser Niederschlag ausscheidet, der nach einigem Stehen abfiltrirt wird; das Filtrat ist Anfangs fast immer unklar, und muss daher gewöhnlich zu wiederholten Malen auf das Filter zurückgegossen werden. Das klare Filtrat wird darnach gekocht, bis der Alkohol entwichen, und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniumchlorid versetzt, von dem eine ziemlich starke Lösung angewandt werden darf, um nicht unnöthig die Flüssigkeit zu verdünnen.

Entsteht beim Zusatz von Salmiak ein milchweisser Niederschlag, so findet sich Zinn in der Lösung; bleibt hingegen der Niederschlag aus, so kann sich darin nur eine ganz geringe Spur von demselben finden. Enthält die Probe Arsen, so geht dieses theilweise oder vollständig in den Niederschlag in der Form von $2\text{SnO}_2, \text{As}_2\text{O}_5$. — Ohne Rücksicht darauf, ob der Salmiak einen Niederschlag ergab oder nicht, werden jetzt einige Tropfen Ammon zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bildet sich kein Niederschlag, so wird nur ganz unbedeutend Schwefelwasserstoff zugeführt, anderenfalls wird damit fortgefahren, bis der Niederschlag gelöst worden, möglicherweise unter Zurücklassung von einigen unbedeutenden, durchscheinenden

Flocken von Kieselsäure und Thonerde¹⁾. Zu der, wenn nöthig, filtrirten Flüssigkeit wird jetzt $\frac{1}{3}$ Volumen Ammon zugesetzt, und darnach Magnesiamixtur, wodurch das Arsen sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, in Form von Ammoniummagnesiumarsenat. Hat das Zinn bis dahin sich nicht mit Sicherheit erkennen lassen, so wird nach Verlauf einer Stunde der Arsenniederschlag abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein sogleich entstehender gelber Niederschlag (SnS_2) das Dasein des Zinns anzeigt, andernfalls bildet sich nur ein schwacher weisser Niederschlag von Schwefel.

Obenstehende Methode Zinn und Arsen zu scheiden, ist der Hauptsache nach angegeben von Lenssen, welcher jedoch zur Auflösung von der Zinnsäure nicht Schwefelwasserstoff in die ammonhaltige Flüssigkeit leitet, sondern fertiges Schwefelammon zusetzt, was auch ohne Zweifel verwendbar ist; doch dürfte Zuführung von Schwefelwasserstoff vorzuziehen sein; denn, erstlich kann man dadurch leicht einen bedeutenderen Ueberschuss von Schwefelammon vermeiden, welcher, wie es scheint, der Ausscheidung des Arsens entgegenwirken könnte; weiter erhält man beim Zusatz von Salzsäure einen nur geringen Schwefelniederschlag, der die geringste Spur von Schwefelzinn deutlich erkennen lässt; und endlich ist die Flüssigkeit bei der Reaction auf Arsen vollständig farblos (nicht gelb, wie bei der Verwendung von fertigem Schwefelammon), wodurch die Reaction deutlicher hervortritt.

Ich behalte mir vor, späterhin die obenbeschriebene Methode auch auf quantitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen zu prüfen.

Gothenburg's Polytechnikum. Januar 1884.

18. O. Fischer und G. Koerner: Ueber die violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Inst. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere letzte Mittheilung²⁾ über die Methyl-derivate des Pararosanilins sei hier kurz auf eine neue Synthese des Hexamethylparaleukanilins aufmerksam gemacht. Diese Synthese verleiht nicht nur unseren Ansichten über die violetten Farbstoffe der

¹⁾ Kieselsäure und Thonerde rühren natürlicherweise vom Kochen der alkalischen Flüssigkeit in der Porcellanschale her. Deren Menge ist so gering, dass sie zahlreichen Versuchen gemäss nie beim Zusatz von Salmiak ausfallen, wenn sich nicht Zinn gleichzeitig vorfindet; sie werden dann mit der Zinnsäure ausgeschieden.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2904.



Rosanilinreihe eine willkommene Stütze, sondern zeigt uns auch den Weg an, auf welchem man eine ganze Reihe Methyl- resp. Aethyl- usw. Derivate des Leukanilins erhalten kann.

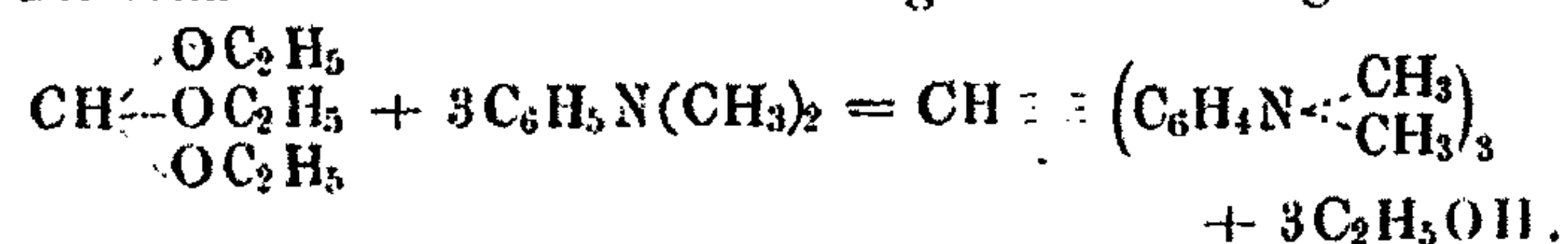
Bekanntlich sind vor längerer Zeit, namentlich von Hanmann¹⁾ und Hanhart²⁾, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin ausgeführt worden, wobei sich das interessante Resultat der Bildung eines Methylenderivates — des Tetramethyldiamidodiphenylmethans — ergab, während die zu erwartende Triphenylmethanverbindung nicht erhalten wurde.

Da eine Einwirkung des Chloroforms auf Dimethylanilin eine hohe Temperatur erfordert, wobei Nebenreaktionen nicht zu vermeiden sind, sahen wir uns nach einer reaktionsfähigeren Substanz um, welche gestatten würde, 3 Dimethylanilinmoleküle zum Hexamethylparaleukanilin zu vereinigen.

Wir fanden zu diesem Zweck die Orthoameisensäureäther sehr geeignet.

Lässt man z. B. Orthoameisensäureäthyläther (1 Theil) und Dimethylanilin (3—4 Theile) unter Anwendung von etwa 2 Theilen nach und nach zugesetztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade einwirken, so lässt sich aus der Reaktionsmasse beinahe die theoretische Menge an Hexamethylparaleukanilin gewinnen. Zur Isolirung der letzteren Substanz wird die stark blaufarbte Masse zunächst vermittelst Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, der Rückstand hierauf in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak eingetragen. Hierbei scheidet sich die gebildete Base in krystallinischer Form ab und ist so rein, dass man sie nach einmaligem Umkrystallisiren in Form von prachtvollen silberglänzenden Blättern erhält, deren Schmelzpunkt wir bei 172—173° beobachteten. Die Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit dem von uns früher aus Methylviolett dargestellten Hexamethylparaleukanilin.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Wir beabsichtigen gelegentlich durch Combination von Ameisensäureäthern mit anderen Basen, wie Monomethylanilin, Aethylanilin, Methyl-diphenylamin u. s. w. noch einige bisher unbekannt Abkömmlinge des Triphenylmethans zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1235.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

Nachschrift.

(Eingegangen am 18. Januar.)

In dem uns soeben zugegangenen Heft dieser Berichte XVI, 3044 finden wir eine Notiz von Hrn. H. Wichelhaus, die uns zu einigen Bemerkungen Veranlassung giebt.

Hr. Wichelhaus sagt zunächst: »Als ich vor einiger Zeit mittheilte, dass man aus Dimethylanilin mittelst Chloranil eine krystallisirte, bei 190° schmelzende Farbbase erhalten könne, und dass diese Base auch in dem bekannten Methylviolett enthalten sei, erwähnte ich zugleich, dass die HHrn. O. Fischer und L. German meine erste Notiz über diesen Gegenstand zu deuten versucht hätten, ohne das Richtige zu treffen; ich bezeichnete dann die Grenze unserer Arbeitsgebiete in mir geläufiger Form.

Nach der neuesten Veröffentlichung der HHrn. O. Fischer und G. Körner bin ich leider genöthigt, mehr auf Deutlichkeit als auf Höflichkeit des Ausdrucks Werth zu legen.«

Hierzu bemerken wir, dass Hr. Wichelhaus in seiner ersten Abhandlung vor zwei Jahren durch den Farbstoff aus Chloranil und Dimethylanilin (diese Berichte XIV, 1952) die Behauptung aufstellte, dass dieser Körper einer ganz neuen Klasse von Farbstoffen angehöre, da Er dem Reduktionsprodukt des Farbstoffs die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$ zulegt.

O. Fischer und L. German (diese Berichte XVI, 710) machten im Anschluss an eine neue Untersuchung der violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans am Schlusse der Abhandlung Hrn. Wichelhaus darauf aufmerksam, dass die aus Chloranilviolett (nach Greiff) von Wichelhaus erhaltene Base wohl zweifellos identisch sei mit dem bis dahin allein rein dargestellten, bei 173° schmelzenden Leuko-Produkt des gewöhnlichen Methylvioletts.

Hr. Wichelhaus nahm dann (diese Berichte XVI, 2007) seine Formel $C_{16}H_{20}N_2$ zurück, verbesserte sie in $C_{24}H_{30}N_3$ und sagt dabei: »Mit dieser Veränderung verliert die Base aber keine der in meiner ersten Notiz angeführten Eigenschaften, welche sie nicht als ein Triphenylmethanderivat, sondern als einen Körper mit 4, beziehungsweise 6 unveränderten Methylgruppen erscheinen lassen. Ueberhaupt liegt die Sache offenbar nicht so einfach, wie die HHrn. O. Fischer und L. German annehmen, indem sie sagen: »Das von Wichelhaus beschriebene Reduktionsprodukt des Violetts aus Chloranil ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylvioletts«. Vielmehr hat man es mit Isomerieen zu thun, die nicht ganz leicht zu deuten sein werden«.

Obschon nun Hr. Wichelhaus selber aus gewöhnlichem Methylviolett denselben Körper erhält (l. c.) wie aus Chloranilviolett, be-

hauptet er noch jetzt, dass O. Fischer und L. German nicht das Richtige getroffen hätten, Er hält also, entgegen allen entscheidenden Versuchen von anderer Seite, daran fest, dass sein Körper kein Triphenylmethanderivat sei.

Wir beabsichtigen nicht, mit Hrn. Wichelhaus ferner über diesen Punkt zu streiten.

Was Hr. Wichelhaus dann über mangelhafte Citation seiner Arbeit unsererseits sagt, ist uns unverständlich, und fühlen wir uns nicht veranlasst, darauf näher einzugehen.

Wir wollen Hrn. Wichelhaus das »kleine Programm«, welches in seinen vorläufigen Mittheilungen enthalten ist und welches er »in Ihm geläufiger Form« bezeichnet hat, gerne auszuführen Zeit lassen, obschon der Eine von uns seit nunmehr sechs Jahren sich ununterbrochen mit dem Studium der Triphenylmethanderivate beschäftigt hat.

München, 17. Januar 1884.

19. O. Fischer und G. Körner: Neue Bildungsweise des Acridins.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der beschriebenen Versuche, die wir anstellten, um die violetten Triphenylmethanderivate durch glatt verlaufende Synthesen endgültig klarzustellen, haben wir auch einige gelegentliche Versuche ausgeführt, um das Triphenylparaleukanilin durch Einwirkung von Chloroform auf Diphenylamin zu gewinnen. Wir erhielten jedoch statt der erwarteten Anilinblauleukobase erhebliche Mengen von Acridin.

Nach den in jüngster Zeit über den letzteren Körper gewordenen Aufschlüssen ist die Bildung des Acridins aus Chloroform und Diphenylamin leicht verständlich. Bekanntlich ist vor Kurzem durch Versuche von A. Bernthsen und F. Bender¹⁾, sowie von dem Einen von uns²⁾ gleichzeitig constatirt worden, dass man nach der schönen Reaktion von Chr. Rudolph (D. Reichs-Pat. vom 10. December 1881; vergl. auch diese Berichte XV, 2644) aus fetten Säuren und Diphenylamin zum Acridin resp. den Homologen dieser Base gelangt. Ameisensäure und Diphenylamin liefern nach Bernthsen und Bender (l. c.) Acridin.

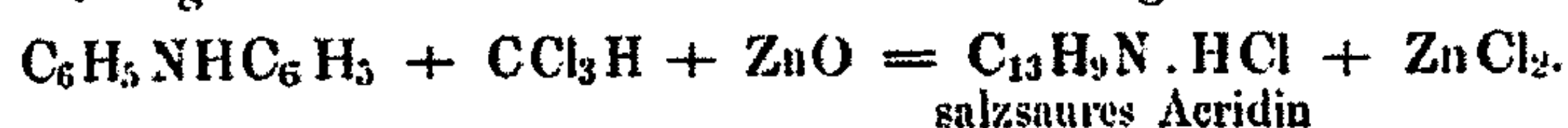
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1820.

Die Reaktion mit Chloroform ist letzterer Bildungsweise des Acridins vollkommen analog. Jedoch hielten wir es für nicht überflüssig die Reaktion mit Chloroform und Diphenylamin zu veröffentlichen, weil die Ausbeute an Acridin erheblich besser ist, als bei der Ameisensäurereaktion. 1 Theil Chloroform wurde mit 1 Theil Diphenylamin, 1 Theil Chlorzink und etwa $\frac{1}{2}$ Theil Zinkoxyd unter Druck 7—8 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit concentrirter Salzsäure ausgekocht, die filtrirte Lösung in Wasser gegossen, von dem dabei abgeschiedenen nicht in Reaktion getretenen Diphenylamin abfiltrirt und nun das Acridin, welches allerdings noch etwas Diphenylamin enthielt, mit Alkali gefällt. Das Acridin wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und zeigte dann alle so charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers. Wir erhielten die Base in prächtigen farblosen Blättchen.

Der Schmelzpunkt des Acridins wurde von uns etwas höher gefunden, als von anderen Forschern. Wir fanden 110—111°.

Der geschilderte Process vollzieht sich in folgender Weise:



Wendet man bei der obigen Reaktion statt Chlorzink Aluminiumchlorid an, so verläuft der Acridinprocess noch glatter.

20. Richard Möhlau: Ueber das Methylenblau.

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine vorläufige Mittheilung¹⁾, in welcher ich eine vor längerer Zeit ausgeführte Analyse des Chlorzinkdoppelsalzes des Methylenweiss veröffentlichte, sehe ich mich heute in der Lage, eine zweite folgen zu lassen, die der Ansicht des Hrn. Bernthsen entspricht, nach welcher das Methylenweiss die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ und nicht $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ besitzt.

Die neuerdings für das Chlorzinkdoppelsalz gefundenen Zahlen führen zu der Formel:

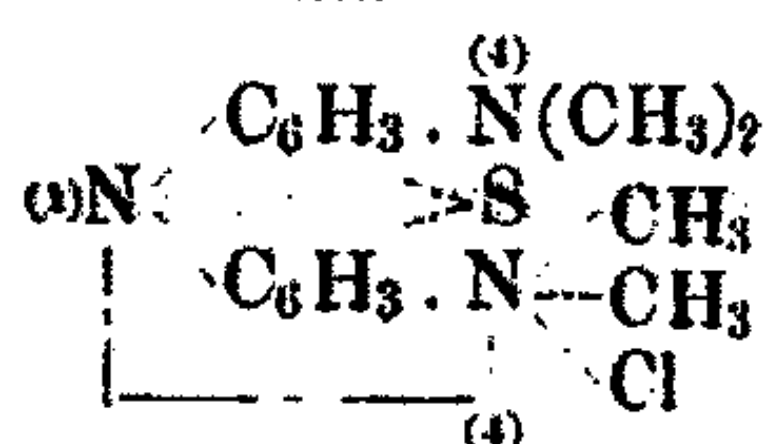


0.26125 g Substanz lieferten 0.3715 g Kohlensäure und 0.10325 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2728.

	Berechnet	Gefunden
C	38.87	38.78 pCt.
H	4.21	4.39 »

Weder dem Methyleneis, noch dem Methyleneblau können somit die von mir vorgeschlagenen Strukturformeln zuertheilt werden; ich bin vielmehr in Uebereinstimmung mit Hrn. Bernthsen — dessen schöne Arbeit über das Thiodiphenylamin¹⁾ in ihrem weiteren Verlauf dies, wie ich nicht zweifle, experimentell bestätigen wird — der Meinung, dass in dem Methyleneis ein Tetramethyldipar-amidothiodiphenylamin vorliegt und das Chlorhydrat des Methyleneblau nach dem Schema:



constituirt aufzufassen ist.

Die Art der Atomverketzung, wie sie Hr. Erlenmeyer²⁾ dem Bindschedler'schen Dimethylphenylengrün zuschreibt, besitzt viel wahrscheinlicher meine aus Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin gewonnene Base $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$, eine Anschauung, welche ich schon früher gehegt und an anderem Orte deutlich ausgesprochen habe.

21. G. L. Ciamician und P. Silber: Synthese des Pyrocolls.

(Eingegangen am 14. Jan.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die Untersuchungen, die bisher³⁾ über diese merkwürdige Substanz, welche man bei der trockenen Destillation der Gelatine erhält, gemacht wurden, ergaben als Resultat, dass das Pyrocoll mit grosser Wahrscheinlichkeit als das Anhydrid der α -Carbopyrrolsäure angesehen werden muss. Da es jedoch bisher nicht gelang das Pyrocoll auf synthetischem Wege, ausgehend von der Carbopyrrolsäure zu erhalten, so blieb diese Frage bisher noch immer unentschieden, umso mehr als das Pyrocoll nicht die einfache Formel:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2896.

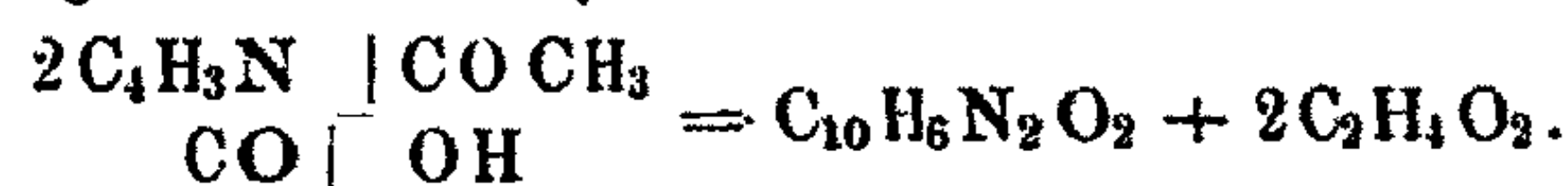
²⁾ Diese Berichte XVI, 2857.

³⁾ Weidel und Ciamician, Gazz. chim. ital. XI, 28; Ciamician und Danesi, Gazz. chim. ital. XII, 28; Ciamician und Silber, Gazz. chim. ital. XIII, 320 und 403.

sondern die doppelte: $C_{10}H_6N_2O_2$ besitzt, wie dies durch die Dampfdichte und die Existenz eines Monobrompyrocolls $\text{>}C_{10}H_5BrN_2O_2\text{<}$ bewiesen wird. Bei einer solchen complicirten Zusammensetzung konnten die bisherigen Versuchsergebnisse auf verschiedene Weise gedeutet werden, und die Analogie zwischen der Brenzschleimsäure und dem Pyrocoll, die von uns jüngst hervorgehoben wurde, liess die endliche Feststellung auf dem Wege der Synthese die Beziehung zwischen letzterem und der α -Carbopyrrolsäure geboten erscheinen.

Die Entdecker des Pyrocolls betonten besonders die Thatsache, dass bei Behandlung der Carbopyrrolsäure mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure oder Salzsäure es nicht gelingt das gewünschte Ziel zu erreichen.

Wir haben nun einen andern Weg eingeschlagen und haben versucht, mit Hilfe der Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure das Ziel zu erreichen, in der Annahme, dass dieser Körper unter Verlust von 1 Mol. Essigsäure sich in Pyrocoll verwandeln werde:



Der Versuch bestätigte vollständig unsere Voraussetzung. Beim Destilliren einer Lösung von Carbopyrrolsäure in Essigsäureanhydrid und beim stärkeren Erhitzen des öligen Rückstandes beobachtet man die Sublimation von Blättchen, die alle charakteristischen Eigenschaften des Pyrocolls aufweisen.

Darstellung der Carbopyrrolsäure.

Bevor wir die Methode beschreiben, die wir befolgten, um in grösserer Menge auf synthetischem Wege Pyrocoll darzustellen, wollen wir einige Bemerkungen über die Darstellung der Carbopyrrolsäure aus dem schleimsauren Ammon vorausschicken. Das beste Verfahren einigermaassen grössere Menge von Säure zu erhalten, ist immer noch das von Schwanert¹⁾ angegebene; denn bei Oxydation der Kaliumverbindung des Homopyrrols (Methylpyrrol) mit geschmolzenem Kali, die der eine von uns²⁾ beschrieben hat, erhält man wenig befriedigende Resultate. Den Beobachtungen Schwanert's glauben wir das Folgende hinzufügen zu dürfen. Wir haben das schleimsaure Ammon in Portionen von 20 g in kleinen Glasretorten, die in einem Metallbad auf circa 300° erhitzt wurden, destillirt und haben von einem Kilo Schleimsäure 50 g völlig reines Carbopyrrolamid erhalten. Behufs der Darstellung der Carbopyrrolsäure aus dem Amid verseift Schwanert das letztere mit Barytwasser und erhält die Säure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 278.

²⁾ Gazz. chim. ital. XI, 226.

aus dem Barytsalz, indem er dasselbe mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass beim Ansäuern mit Schwefelsäure der schwefelsaure Baryt gleichzeitig mit der Carbopyrrolsäure fällt und andererseits bei Anwendung von Salzsäure die überschüssig zugesetzte Säure den Theil von Carbopyrrolsäure, der in Wasser gelöst bleibt, zersetzt. Wir verwandeln nun das Barytsalz in das Kali- oder Natronsalz, indem wir die Lösung mit kohlensaurem Kalium oder Natrium fällen, und das genügend eingeeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses ansäuern und sofort einige Male rasch mit Aether ausziehen. Geht man von reinem Amid aus, trägt man Sorge jede Erwärmung bei Zusatz der Säure zu vermeiden und behandelt sofort mehrmals mit Aether, so erhält man die Carbopyrrolsäure völlig rein und in theoretischer Menge. Im anderen Falle giebt der Aetherextrakt eine mehr oder minder rothgefärbte Säure, die man durch eine Krystallisation aus Wasser oder wässerigem Alkohol reinigen muss; man erleidet hierbei einen nicht unerheblichen Verlust, da die Lösung sich beim Aufkochen zum Theil in Kohlensäure und Pyrrol zersetzt. Wir sind augenblicklich mit dem Studium einiger Abkömmlinge der Carbopyrrolsäure beschäftigt und hoffen in Kurzem hierüber berichten zu können.

Darstellung des Pyrocolls.

Man kocht 10 g Carbopyrrolsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid während circa $\frac{1}{4}$ Stunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen. Die Säure löst sich und der Inhalt des Kolbens nimmt eine schwarze Farbe an, während sich Kohlensäure entwickelt, herrührend von einer partiellen Zersetzung der Säure oder der Acetylverbindung. In der Lösung findet man deshalb das »wahre Acetylpyrrol«¹⁾. Man destillirt das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade bei stark vermindertem Drucke ab und erhält im Rückstand ein fast schwarzes und dickes Oel, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Erhitzt man jetzt das Kölbchen, immer unter vermindertem Drucke, in einem Oelbade auf ca. 160 bis 190°, so geht mit den letzten Spuren von Essigsäureanhydrid das Acetylpyrrol über und man gelangt schliesslich an einen Punkt, bei welchem der ganze Kolbeninhalt plötzlich stark aufkocht und unter reichlicher Entwicklung von Essigsäuredämpfen völlig erstarrt. Bei diesem Punkt unterbricht man das Erhitzen und krystallisirt die schwarze feste Masse aus siedendem Eisessig um. Aus 10 g Carbopyrrolsäure erhält man so 3 g rohes Pyrocoll, das auf gewöhnliche

¹⁾ Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. ital. IX. 455.

Weise gereinigt, nach wiederholten Krystallisationen aus Eisessig und Sublimation im Kohlensäurestrom sich auf 1.5 reiner Substanz reducirt.

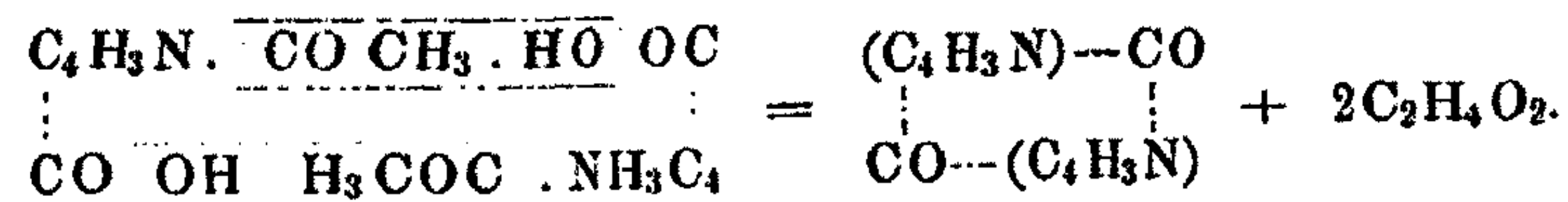
Die Eigenschaften des so erhaltenen Pyrocolls sind in allem übereinstimmend mit denen des aus der Gelatine dargestellten. Es bildet leicht gelb gefärbte Blättchen, die bei $267^{\circ 1)}$ schmelzen und die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

- I. 0.3618 Substanz gaben 0.8502 Kohlensäure und 0.1134 Wasser.
 II. 0.2661 Substanz gaben 0.6295 Kohlensäure und 0.0878 Wasser.

	Gefunden		Berechnet für die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$
	I.	II.	
C	64.09	64.52	64.52 pCt.
H	3.48	3.66	3.22 »

Es war uns nicht möglich die Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure, die unserer Meinung nach sich anfangs beim Aufkochen der Carbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid bildet, zu isoliren. Es scheint, dass dieselbe durch Kochen mit Wasser zersetzt wird, wenigstens glauben wir folgenden Versuch uns so erklären zu können. Wenn man das Produkt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Carbopyrrolsäure auf dem Wasserbade destillirt, bis jeder Ueberschuss von Anhydrid übergegangen ist, so erhält man, wie wir das schon oben anführten, eine ölige Flüssigkeit, bestehend aus dem wahren Acetylpyrrol²⁾ und wahrscheinlich der Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure. Behandelt man nun dieses Oel mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf, so geht das Acetylpyrrol über, das durch Siedepunkt und seine sonstigen Eigenschaften charakterisirt wurde und es bleibt ein Rückstand, der ausser wenig verharzter Substanz und Essigsäure aus Carbopyrrolsäure besteht.

Die Bildung des Pyrocolls aus der α -Carbopyrrolsäure kann, wie wir glauben, in der Weise erklärt werden, dass 2 Moleküle der Acetylverbindung gegenseitig auf einander einwirken unter Bildung zweier Moleküle Essigsäure und Vereinigung der beiden Reste $\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$.



Wir fügen noch hinzu, dass man nicht Acetylchlorid anstatt des Anhydrids bei der beschriebenen Reaktion anwenden kann, weil wahrscheinlich die bei der Bildung der Acetylverbindung aus der Carbopyrrolsäure freiwerdende Salzsäure dieselbe vollständig verharzt.

Roma, Istituto chimico, den 25. November 1883.

¹⁾ Weidel und der eine von uns fanden $268-269^{\circ}$.

²⁾ Pseudoacetylpyrrol konnte nicht nachgewiesen werden.

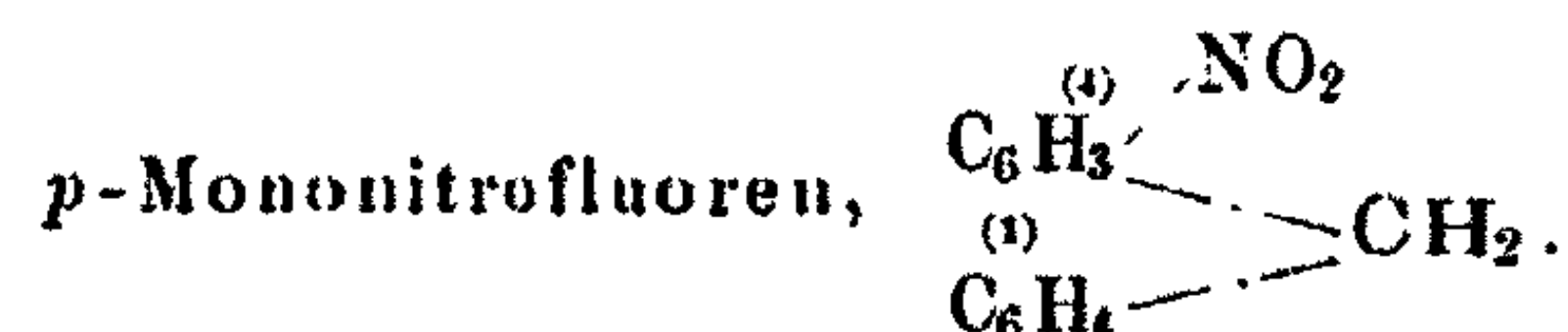
22. Jos. Strasburger: Ueber *p*-Amidofluoren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor kurzem¹⁾ zeigte ich, dass das bei 257° schmelzende Mononitrophenanthrenchinon die Nitrogruppe in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Phenylreste enthält, denn es lässt sich durch weitere Nitrirung in das *p*-Dinitrophenanthrenchinon von bekannter Constitution überführen. Durch Oxydation geht das *p*-Mononitrophenanthrenchinon in die *p*-Mononitrodiphensäure über, daraus entsteht durch Reduktion die *p*-Amidodiphensäure und durch Destillation des salzsauren Salzes dieser Säure über gelöschten Kalk — eine Base in geringer Quantität, deren Analyse auf Monoamidofluoren stimmende Werthe ergab.

Die am Schlusse der letzten Mittheilung in Aussicht gestellten Versuche, vergleichshalber aus dem Fluoren selbst ein Monoamidofluoren darzustellen, haben folgende Resultate ergeben:



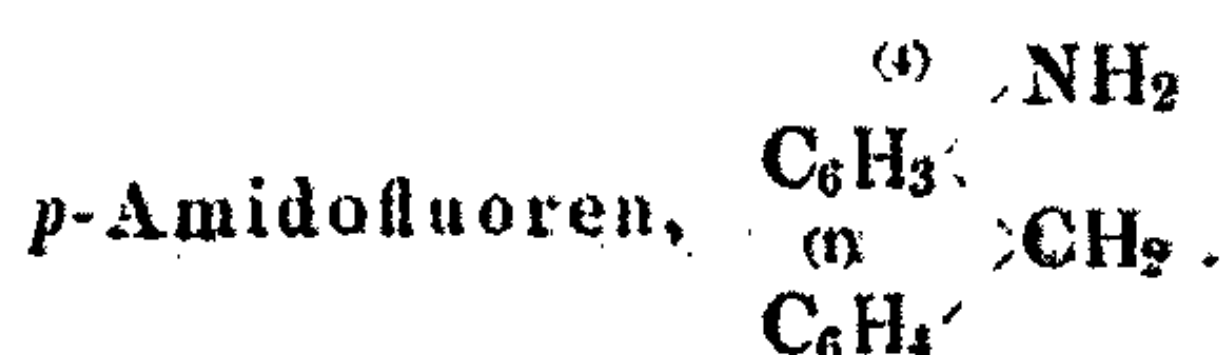
Barbier²⁾ beschreibt ein Mononitroderivat des Fluorens, das er durch vierundzwanzigstündiges Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure erhalten hat. Seinen Angaben nach bildet das Nitrofluoren ein gelbroth gefärbtes Pulver, für das kein bestimmter Schmelzpunkt angegeben werden kann. Ich wiederholte diesen Versuch und erhielt in der That ein gelb gefärbtes Pulver, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die wenig ansprechenden Eigenschaften dieser Verbindung veranlassten mich die nähere Untersuchung derselben aufzugeben, umso mehr als es mir auf anderem Wege gelungen war ein krystallisirtes Mononitrofluoren zu erhalten.

Trägt man in ein Gemenge gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Eisessig Fluoren ein, so wird *p*-Dinitrofluoren gebildet, fügt man aber zu einer kalt gesättigten Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht hinzu und erhitzt bis zum Aufkochen, so scheidet sich bald eine Verbindung in schwach gelb gefärbten Nadeln aus und bei völligem Erkalten erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Brei. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung vollkommen rein und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2346.

²⁾ Ann. Chim. Phys. V, 7, 497.

giebt bei der Analyse auf Mononitrofluoren stimmende Zahlenwerthe. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°. — Die Nitrogruppe in dem so gewonnenen Nitrofluoren befindet sich in Parastellung zu der Bindungsstelle der beiden Phenyleureste. Oxydirt man nämlich das Nitrofluoren in Eisessiglösung mit Chromsäure, so geht es in ein Nitrodiphenylenketon über, welches bei 217—218° schmilzt. Dieses ist offenbar identisch mit dem von G. Schultz¹⁾ aus Diphenylenketon dargestellten Nitrodiphenylenketon, welches bei 220° schmilzt, und von dem G. Schultz nachwies, dass es die Nitrogruppe in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Phenyleureste enthält.



Beim Eintragen einer heissen alkoholischen Lösung des Nitrofluorens in eine Mischung von Zinn und rauchender Salzsäure geht die Amidirung mit Leichtigkeit vor sich. Das Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft. Schon in der Wärme beginnt das schwerlösliche salzsaure Salz sich abzuscheiden. Aus der Lösung desselben in Wasser wird die Base mit Ammoniak in Form von weissen Flocken gefällt. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich das Amidofluoren bald in hellgrauen, bald in hellbraunen Nadeln ab, die nach mehrfachem UmkrySTALLISIREN bei 124—125° schmolzen. Den Schmelzpunkt für das Amidofluoren aus *p*-Amidodiphenylsäure gab ich bei 123° an; bei der geringen Menge der Verbindung, die mir zu Gebote stand, war eine weitgehende Reinigung nicht möglich gewesen, daher der sonst auch nicht beträchtliche Unterschied in der Schmelzpunktsangabe. Zur völligen Sicherstellung der Identität der Amidofluorene verschiedenen Ursprungs wurden Proben beider durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt und für beide übereinstimmend der Schmelzpunkt 187—188° gefunden. Augenblicklich bin ich mit dem Studium der Derivate des Amidofluorens beschäftigt und beabsichtige namentlich die Ersetzung der Amido- durch die Hydroxylgruppe zu versuchen.

Bonn, den 13. Januar 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 103.

23. Eug. Lellmann: Ueber einige Derivate des Naphtalins.

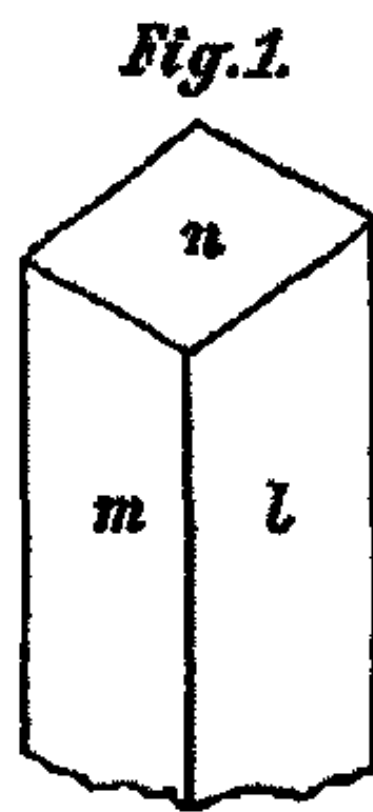
(Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.)

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die im Nachstehenden kurz beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Laboratorium nach meinen Angaben von einem Praktikanten des Institutes, Herrn W. Schweitzer aus Kaiserslautern, ausgeführt. Da dieser unter hier nicht näher darzulegenden Verhältnissen die Arbeiten vorzeitig abgebrochen hat, theile ich auf Wunsch des Herrn Prof. Lothar Meyer die bis jetzt erzielten Resultate kurz mit, unter Vorbehalt einer ausführlichen Beschreibung der im Folgenden kurz skizzirten Verbindungen und Versuche.

Diese Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die schon von Anderen vorgenommene Nitrirung von α -Acetnaphtalid und förderten eine Reihe neuer Thatsachen zu Tage. Die Nitrirung wurde im Grossen und Ganzen nach den Angaben von Andreoni und Biedermann¹⁾ ausgeführt, nur fand man es zweckmässig, auch die Salpetersäure mit Eisessig zu verdünnen und die Lösung des Acetnaphtalids gut zu kühlen. Nach 24 Stunden fanden sich die auch von Liebermann²⁾ und von Andreoni und Biedermann beobachteten gelben Krystallkrusten am Boden des Gefässes; dieselben zeigten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 171° . Herr Prof. Reusch, der die Güte

hatte, die Krystalle zu untersuchen, giebt über dieselben an: »Feine Nadeln von rhomboidalem Querschnitt. Das eine Paar l der Prismenflächen hat besser glänzende Flächen als das andere Paar m (Fig. 1). Am Ende einer Nadel wurde eine schiefe Fläche n beobachtet und gefunden: $ln = 125^{\circ} 42'$, $mn = 112^{\circ} 32'$, $lm = 115^{\circ} 30'$. Die Längenrichtung der Nadeln ist eine Richtung ausgezeichneter Elasticität; die Krystalle sind daher möglicherweise monoklin in der Art, dass das Prisma ln senkrecht zur Medianebene stünde.«



Wie Liebermann haben wir die bei 171° schmelzende Verbindung in alkoholischer Lösung mit einer quantitativen Menge Kaliumhydroxyd zersetzt; nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung liess man erkalten und konnte bald darauf eine reichliche Abscheidung von α -Nitronaphtylamin beobachten. Um einen Anschluss an die von Hübner und Ebell³⁾ angestellten Versuche über die Nitrirung von

¹⁾ Diese Berichte VI, 342.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 229.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 324.

α -Benzoylnaphtalid zu gewinnen, wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das gereinigte α -Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 190° das α -Nitrobenzoylnaphtalid dargestellt, welches wir in Uebereinstimmung mit Hübner und Ebell bei 224° schmelzend fanden. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte ebenfalls das von denselben Chemikern dargestellte bei 186° schmelzende Naphtylendiamin.

Es erschien nun wünschenswerth, das α -Nitronaphtylamin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wieder in die Acetverbindung überzuführen; es entstand ein glatt bei 187° schmelzendes, in laugen gelben Nadeln krystallisirendes α -Nitroacetnaphtalid. In den letzten Mutterlaugen dieser Acetverbindung fand sich jedoch in sehr geringer Menge ein neues bei 142° schmelzendes Nitroacetnaphtalid; das acetylrte α -Nitronaphtylamin war also entweder nicht völlig rein gewesen und hatte noch eine isomere Verbindung beigemischt enthalten, oder es war bei der Acetylrung eine Umlagerung eines kleinen Theiles vor sich gegangen. Diese Frage lässt sich heute noch nicht entscheiden und es sei nur bemerkt, dass das α -Nitronaphtylamin alle Kriterien der Reinheit zeigte. Die neue Verbindung, die δ -Nitroacetnaphtalid heissen möge, wurde bei einem zweiten Versuche in so geringer Menge erhalten, dass ihre Identificirung nicht mit Sicherheit gelang. Die zuerst erhaltenen Krystalle waren indessen wohl ausgebildet, so dass Herr Prof. Reusch dieselben krystallographisch untersuchte. »Die Krystalle gehören ins rhombische System.

Ein rhombisches Prisma pp von 109° (Fig. 2) trägt ein Octaëder (ω), dessen längere Endkanten durch das Paar kk gerade abgestumpft sind. Der Kantenwinkel für zwei zusammenstossende ω ist $152^{\circ} 19'$, für die durch ein k getrennten Paare $95^{\circ} 39'$. Giebt man den Flächen die Zeichen p (110), ω (212), k (012), so findet man das Parameterverhältniss:

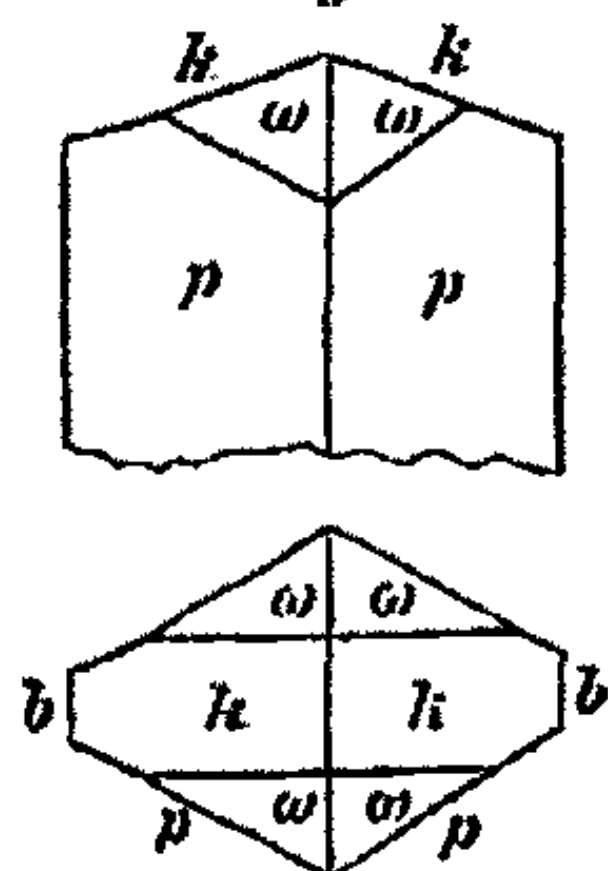
$$a : b : c = 0.713 : 1 : 0.682.$$

Würde man (ω) als Grundoctaëder annehmen, so erhielt man für die Axen a und c nur halb so grosse Werthe und für das Prisma p ein weniger passendes Zeichen.»

Beinahe die ganze Menge des Materials musste zum Zwecke der Analyse verbrannt werden, sodass die Darstellung des zugehörigen Nitronaphtylamins und Nitronaphtols auf später verschoben wurde.

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des α -Nitronaphtylamins schieden sich nach längerer Zeit Krystalle ab, die ein Gemisch von β -Nitronaphtylamin und einer neuen isomeren Verbindung waren, die γ -Nitronaphtylamin heissen möge. Durch rationelles

Fig. 2.

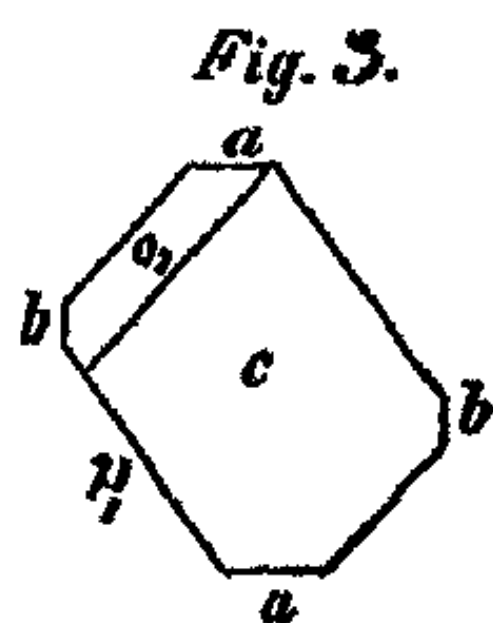


Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, beide Verbindungen zu trennen. Das β -Nitronaphtylamin, welches Liebermann nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte, bildet kleine gelbe Nadelchen, die bei 198° schmelzen. Mit Benzoylchlorid gaben sie ein Benzoylderivat, das sich durch den Schmelzpunkt 175° mit dem von Hübner und Ebell durch Nitrirung von Benzoylnaphtalid erhaltenen Benzoylorthonitronaphtalid identificiren liess; ausserdem hat Worms ¹⁾ das Orthoderivat dieser Chemiker in β -Nitronaphtol überführen können, so dass die Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen nicht mehr zweifelhaft zu sein scheint.

Es sei noch erwähnt, dass versucht wurde, auf dem Diazowege die Amidogruppe im β -Nitronaphtylamin zu eliminiren, um zu dem noch nicht bekannten β -Nitronaphtalin zu gelangen. Leider ist man bis jetzt zu keinem Resultate gekommen, da Aethylnitrit überhaupt erst unter Druck und höherer Temperatur auf die Nitroverbindung einwirkt und dann neben unangegriffenem β -Nitronaphtylamin unerquickliche Produkte entstehen lässt. Wiederholte Versuche werden vielleicht ein besseres Ergebniss liefern.

Das β -Nitronaphtylamin giebt bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid ein bei 115° schmelzendes β -Nitroacetnaphtalid; wir erhielten dieses zuerst aus Essigsäureanhydrid in honiggelben, grossen, bei 111° schmelzenden Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 115° schmolzen und eine hellere, schwefelgelbe Farbe angenommen hatten. Beide Präparate wurden Hrn. Prof. Reusch übergeben, welcher darüber Folgendes berichtete:

»Die schwefelgelben Krystalle und die honiggelben scheinen demselben triklinen Systeme anzugehören. Die schärfere Kante des Prisma pp_1 (Fig. 3) wird durch die Fläche a abgestampft. Selten findet sich eine feine Abstumpfung b der stumpfen Prismenkante, welche mit a einen von 90° wenig verschiedenen Winkel macht. Weitere Flächen sind die schiefe Endfläche c und eine kleine Fläche o_2 , welche, in der Zone pc liegend, die scharfe Kante zwischen p und c wegnimmt. Gemessen wurden, so gut es ging, folgende Winkel:



$$\begin{array}{ll} pa = 132^{\circ} 33' & pc = 111^{\circ} 44' \\ ap_1 = 131^{\circ} 32' & p_1c = 99^{\circ} 46' \\ pp_1 = 84^{\circ} 5' & co_2 = 122^{\circ} 16' \end{array}$$

Giebt man den Flächen die nachfolgenden Zeichen: a (100), p (110), c (001), o_2 ($\bar{1}1$), so würden die gegebenen Winkel ausreichen

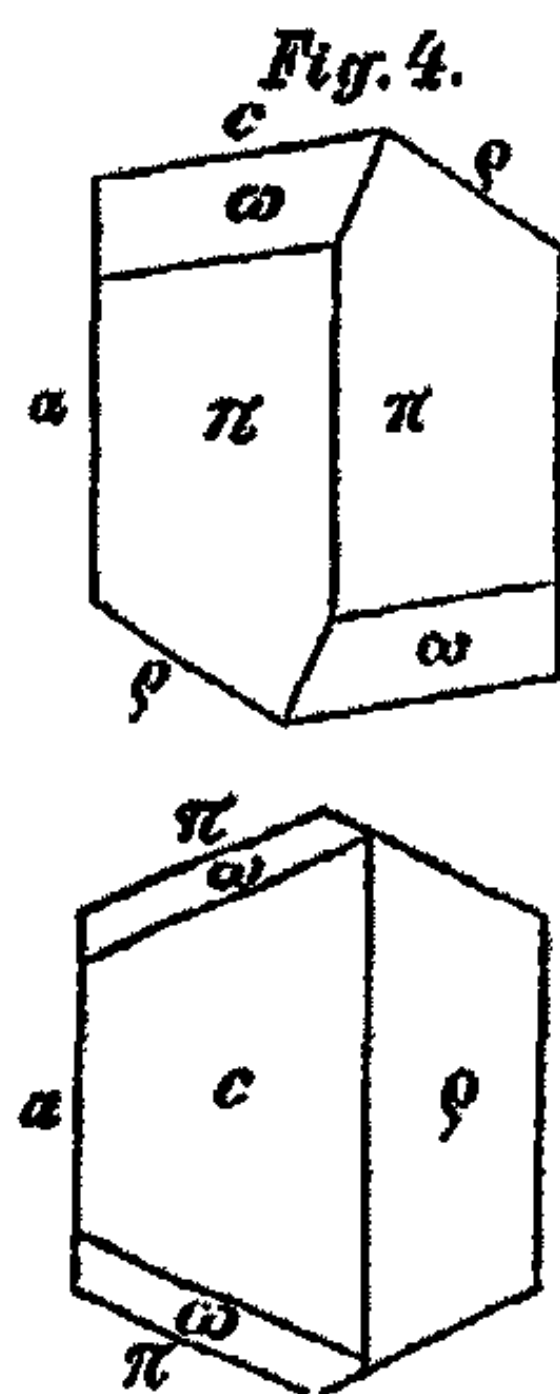
¹⁾ Diese Berichte XV, 1813.

zur Bestimmung der Axenwinkel und Parameter; leider gelang es aber nicht, die wenig verschiedenen Winkel pa und ap_1 mit wünschenswerther Genauigkeit zu bestimmen. — Die honiggelben Krystalle sind meist tafelförmig nach den Flächen p_1 . Im Polarisationsinstrument mit grossem Sehfeld sieht man durch p am äussersten Rande eines der Ringsysteme und erkennt an demselben eine starke Dispersion der optischen Axen.«

Das oben erwähnte γ -Nitronaphtylamin schmilzt bei 144° und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen Prismen, welche die Farbe des Kaliumpyrochromats und einen schwach grünen Reflex zeigen:

Hr. Prof. Reusch giebt über dieselben an:

»Die Krystalle sind monoklin. Die scharfen Kanten eines rhombischen Prisma $\pi\pi$ (Fig. 4) sind durch a gerade abgestumpft. Weiter treten hinzu die schiefe Endfläche c und die hintere Gegenfläche ρ ; endlich die Flächen ω , welche zu einem rhombischen Prisma gehören und in den Zonen $c\pi$ liegen. Die gemessenen Winkel sind folgende:



$\pi\pi$ (über a) = $57^\circ 18'$, ac = $96^\circ 33'$,
 $c\rho$ = $148^\circ 10'$, πc = $92^\circ 24'$, $\pi\omega$ = $158^\circ 14'$.

Die stereographische Projektion des Krystalls und naheliegende Erwägungen führten dahin, den genannten Flächen folgende Zeichen beizulegen:

$a(100)$, $c(001)$, $\rho(\bar{1}02)$, $\pi(120)$, $\omega(121)$.

Auf graphischem Wege wurde das Parameterverhältniss

$$a : b : c = 0.941 : 1 : 1.092$$

gefunden, wo b die Orthoaxe und $ac = 96^\circ 33'$ der Winkel der schiefen Axe ist.

Durch Acetylierung des γ -Nitronaphtylamins wurde ein bei 194° schmelzendes γ -Nitroacetnaphthalid und beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Alkali ein γ -Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 116° erhalten.

Liebermann erwähnt, dass er in den Mutterlaugen von der Bereitung des Nitroacetnaphthalids ein Nitroacetnaphthalid beobachtet habe, welches bei 190° schmolz und unerwarteter Weise α -Nitronaphtol lieferte. Es gelang, dieses Nitroderivat ebenfalls zu finden, dessen Zusammensetzung durch gut stimmende Analysen, die Liebermann nicht erzielte, als ein Nitroacetnaphthalid festzustellen und die Identität dieser Verbindung durch Schmelzpunkt und Derivate mit α -Nitroacetnaphthalid zu constatiren; der dieser Isomeren von Liebermann gegebene Index γ wurde mithin disponibel und konnte

einem oben beschriebenen neuen Nitroacetnaphthalid zugewiesen werden. Liebermann fund den Schmelzpunkt seiner nicht ganz reinen Verbindung bei 190°, wir haben denselben stets bei 187° beobachtet. Die Identität mit α -Nitroacetnaphthalid ergibt sich unzweifelhaft bei der Vergleichung der Schmelzpunkte der Derivate der angeblichen γ -Reihe mit denen der α -Reihe.

Aus α -Nitroacetnaphthalid dargestellt	Schmp.	Aus Liebermann'schem γ -Nitroacetnaphthalid gewonnen	Schmp.
Nitronaphtylamin	190°	Nitronaphtylamin	190°
Nitronaphtol	164°	Nitronaphtol	164°
Benzoylnitronaphtalid	224°	Benzoylnitronaphtalid	224°
Benzoylnaphtylendiamin	186°	Benzoylnaphtylendiamin	186°

Es existiren mithin jetzt vier Nitroderivate des α -Acetnaphthalids. Wie diese Isomeren entstehen, ob sie sich gleich bei der Nitrirung des Acetnaphthalids bilden und also sämmtlich in der bei 171° schmelzenden Substanz enthalten sind, oder ob bei der Abspaltung oder Einführung der Acetylgruppe Umlagerungen eintreten, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden; es sei hier nur noch erwähnt, dass vergeblich versucht wurde, durch Vereinigung der Lösungen von α - und β -Nitroacetnaphthalid das bei 171° schmelzende Gemisch synthetisch zu erzeugen.

Was nun die Construction der isomeren Nitroverbindungen anbetrifft, so lässt sich über γ - und δ -Nitroacetnaphthalid nichts Näheres angeben. Die Constitution des α -Derivates ist zweifellos $C_{10}H_5\overset{I}{N}H_2\overset{II}{NO_2}$. Für das β -Nitroacetnaphthalid machen die Versuche von Hübner und Ebell und von Worms die Formel $C_{10}H_5\overset{I}{N}H_2\overset{II}{NO_2}$ wahrscheinlich; dann müsste aus dieser Verbindung und einem Nitro- β -naphtylamin, dem nach Jacobson¹⁾ die Formel $C_{10}H_5\overset{I}{NO_2}\overset{II}{NH_2}$ zukommt, dasselbe Naphtylendiamin entstehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Bei der Reduktion des β -Nitronaphtylamins mit Zinn und Salzsäure erhielt man ein Naphtylendiamin, welches eine zweisäurige Base darstellt, wie die Analysen des salzsauren und schwefelsauren Salzes ergaben. Hr. E. Würthner hat im hiesigen Laboratorium das Nitronaphtylamin der Formel $C_{10}H_5\overset{I}{NO_2}\overset{II}{NH_2}$ ebenso reducirt und eine einsäurige Base, wie die Analyse des schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 805.

sauren Salzes ergab, erhalten. Die Basen selbst liessen sich wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften bisher nicht rein darstellen und vergleichen. Auch entwickelte das von uns dargestellte salzsaure Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)_2$, mit Benzaldehyd keine Salzsäure und kann daher, falls die Regel Ladenburg's für Naphtalinderivate überhaupt zutrifft, keine Orthoverbindung sein. Ich muss mir Versuche zur Lösung dieser scheinbaren Widersprüche vorbehalten. Die eben erwähnte Base liefert ein Platindoppelsalz der Formel $[C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$ und ein pikrinsaures Salz, welches in kleinen gelben Nadeln krystallisirt und bei 241° schmilzt.

Es schien nicht uninteressant zu sein, die isomeren Nitroacetnaphtalide nochmals der Nitrirung zu unterwerfen, um festzustellen, ob sich dieselben Dinitroderivate in mehreren Fällen bildeten; von der Nitrirung des γ - und δ -Nitroacetnaphtalids musste aus Mangel an Material vorläufig abgesehen werden. β -Nitroacetnaphtalid lieferte beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure mit Leichtigkeit ein bei 247° schmelzendes Dinitroacetnaphtalid, welches Liebermann bei der direkten Nitrirung von Acetnaphtalid erhielt; die Constitution desselben ist $C_{10}H_5\overset{I}{N}HCO\overset{II}{CH_3}\overset{IV}{NO_2}NO_2$.

Soweit die Beobachtungen bis jetzt reichen, bildet sich bei der Nitrirung von α -Nitroacetnaphtalid ein anderes Dinitroderivat, welches sich durch grosse Zersetzlichkeit von der isomeren Verbindung unterscheidet und daher bis jetzt nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Ich gedenke auch das bei 171° schmelzende Gemisch von isomeren Nitroacetnaphtaliden der Nitrirung zu unterwerfen, um dadurch vielleicht einen Anhaltspunkt über die Natur dieses Körpers zu gewinnen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass versucht wurde, das bei 170° schmelzende β -Dinitronaphtalin partiell zu reduciren; man kam jedoch ebensowenig wie früher Beilstein und Kuhlberg ¹⁾ zu einem greifbaren Resultate. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt unter Druck bei $80-100^\circ$ wohl auf β -Dinitronaphtalin ein, bis jetzt liess sich jedoch aus dem theerartigen Reaktionsprodukt kein Nitronaphtylamin isoliren. Weitere Mittheilungen hoffe ich bald machen zu können.

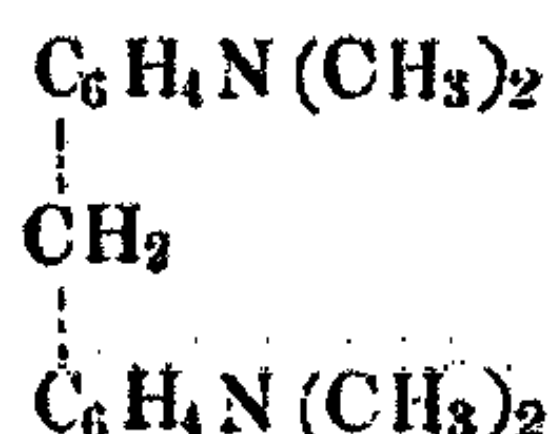
Tübingen, den 14. Januar 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169. 90.

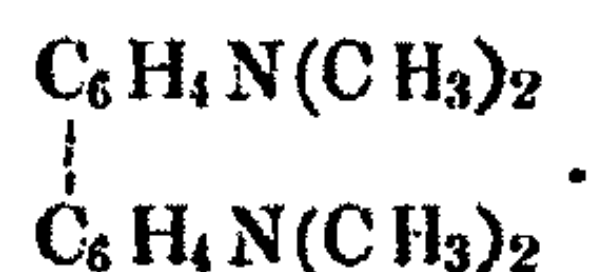
24. W. Michler und H. Pattinson: Ueber Tetramethylbenzidin.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Durch Einwirkenlassen von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin erhielten Michler¹⁾ und Salathé eine Base, deren physikalische Eigenschaften von Salathé ausführlich in seiner Inaugural-Dissertation, Zürich 1879, angegeben sind. Dieser Körper, dem die empirische Formel $C_{17}H_{22}N_2$ oder $C_{16}H_{20}N_2$ zukommt, soll nach dem Verfasser entweder ein isomeres Tetramethyldiamidodiphenylmethan:



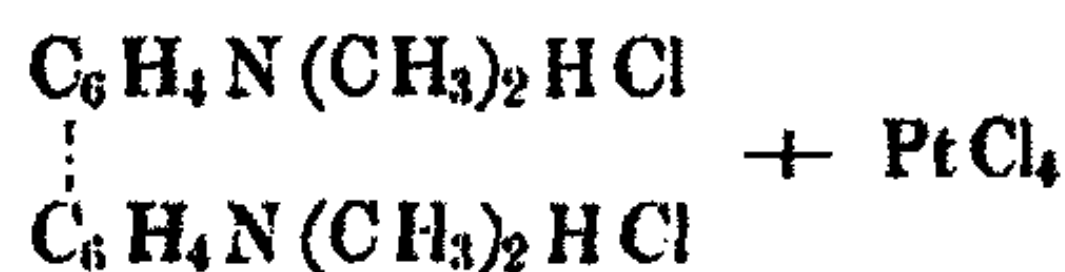
oder ein Benzidinderivat, nämlich Tetramethylbenzidin sein:



Um die Constitution dieser Base zu ermitteln, wurde die folgende Arbeit unternommen²⁾, aus welcher hervorgeht, dass die von Michler und Salathé entdeckte Base wirklich Tetramethylbenzidin ist.

I. Oxydation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxid.

Dimethylanilin, in Schwefelsäure gelöst, wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und circa 3 Moleküle Bleisuperoxyd nach und nach unter Umschütteln zugesetzt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Filtration von dem Bleisulfat getrennt, mit Ammoniak übersättigt und Wasserdampf durchgeleitet, um das unzersetzte Dimethylanilin zu entfernen. Der zurückbleibende dunkelbraune flockige Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei prächtige farblose Nadeln erhalten wurden. Sie zeigten denselben Schmelzpunkt (195°), dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselben Reaktionen gegen Eisenchlorid und Kupferchlorid wie die von Salathé entdeckte Base. Mit Platinchlorid liefern sie ein gelbes Doppelsalz, welches nach der Analyse die Formel:

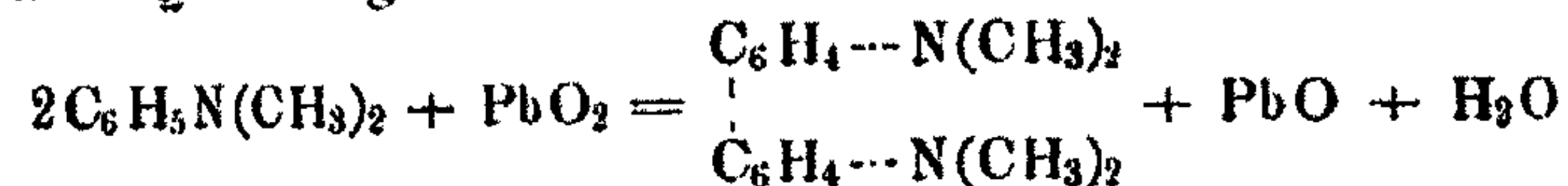


besitzt, woraus mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass durch Oxy-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1171.

²⁾ Pattinson, Inaugural-Dissertation, Zürich 1881.

ation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxyd das Tetramethylbenzidin nach der Gleichung



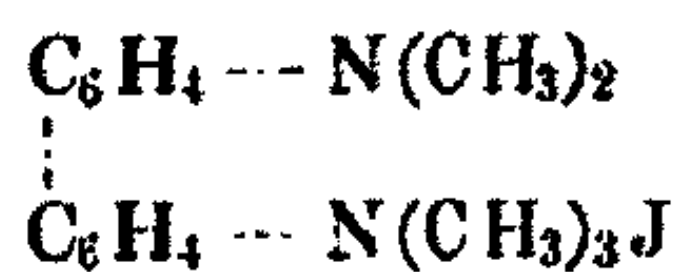
entsteht. Um dies nun zu bestätigen, stellten wir das Tetramethylbenzidin synthetisch aus dem Benzidin durch Methylierung dar.

II. Einwirkung von Jodmethyl auf Benzidin.

Das hierzu verwendete Benzidin wurde durch Behandeln von 100 g Nitrobenzol in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben mit 100 g festem Natronhydrat bereitet, in möglichst wenig Wasser gelöst unter allmählichem Zufügen von Zinkstaub. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber war, wurde die Masse im Oelbade, bis keine Reaktion mehr eintrat, erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde nun mit Wasser versetzt und filtriert. Die abfiltrirte Masse, bestehend aus Azobenzol, Hydrazobenzol und Zinkstaub, wurde mit Salzsäure erhitzt, wobei das Azobenzol und Hydrazobenzol glatt in Benzidin übergeführt wurden. Das gebildete Benzidin wurde aus der salzsauren Lösung durch Füllen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser isolirt.

Wir versuchten zunächst ein Dimethylbenzidin analog A. W. Hoffmann's ¹⁾ Diäthylbenzidin durch Erhitzen von 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. Jodmethyl darzustellen, aber ohne Erfolg.

Löst man dagegen das Benzidin in Benzol auf und erhitzt mehrere Stunden lang mit Jodmethyl in zugeschmolzener Röhre auf 100—115°, so erhält man neben Jodwasserstoffsäurebenzidin einen Körper von der Formel:



ferner eine schmierige Masse, bestehend aus Benzidin und einem zweiten Körper, der sehr schwer von dem Benzidin zu trennen ist, wahrscheinlich unvollständig methyliertes Benzidin.

Wendet man statt Benzol Methylalkohol als Lösungsmittel für das Benzidin an und erhitzt mit 5 Mol. Jodmethyl mehrere Stunden lang in zugeschmolzener Röhre bei einer Temperatur von 120° C., so wird sämtliches Benzidin ohne Schmiere glatt in obiges Ammoniumjodür verwandelt.

Das gelbe Reaktionsprodukt wird, nach Verjagung des Methylalkohols, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der entstehende grauflockige Niederschlag einige Male aus Wasser umkry-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 365.

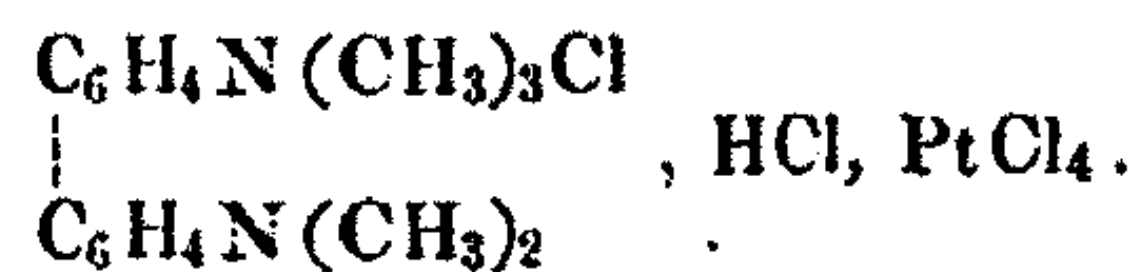
stallisirt, liefert schöne nadelförmige Krystalle, die in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich sind und einen Schmelzpunkt von 263° zeigen. Mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat geben sie keine charakteristischen Reaktionen. Die Analyse ergab:

Berechnet für C ₁₇ H ₂₃ N ₃ J		Gefunden
C	53.40	53.88 pCt.
H	6.00	6.25 „
J	33.24	33.35 „

Durch Destillation dieses Körpers zerfällt er in Tetramethylbenzidin und Jodmethyl. Am besten gelingt die Spaltung durch Erhitzen von 1 Theil des gut getrockneten Ammoniumjodürs mit 2 Theilen Natronkalk in einer weiten Verbrennungsröhre im Verbrennungssofen unter Durchleiten von Kohlensäure. Die überdestillirende Base setzt sich zum grössten Theil als gelbe amorphe Masse an den kälteren Theilen der Röhre ab und löst sich zum kleineren Theil in der, in der vorgelegten Vorlage sich befindenden, Salzsäure auf. Um die Base zu reinigen, löst man sie in Salzsäure auf, fügt zu dieser Lösung die in der Vorlage enthaltene Salzsäure, füllt mit Ammoniak, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Die so erhaltene Base hat einen Schmelzpunkt von 195° und zeigt sich durch alle ihre Eigenschaften identisch mit der von Michler und Salathé durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf Dimethylanilin und der von uns durch Oxydation des Dimethylanilins mittelst Bleisuperoxyd erhaltenen Base.

Durch directe Methylierung ist es uns nicht gelungen, das Tetramethylbenzidin zu erhalten.

Das entsprechende Ammoniumchlorür des Tetramethylbenzidin entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung des Ammoniumjodür mit frisch gefälltem Chlorsilber. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in gelblichen Krystallen, die bei 228° schmelzen. Es ist in Salzsäure löslich und liefert mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung



Beim Erhitzen zerfällt das Ammoniumchlorür in Tetramethylbenzidin und Chlormethyl.

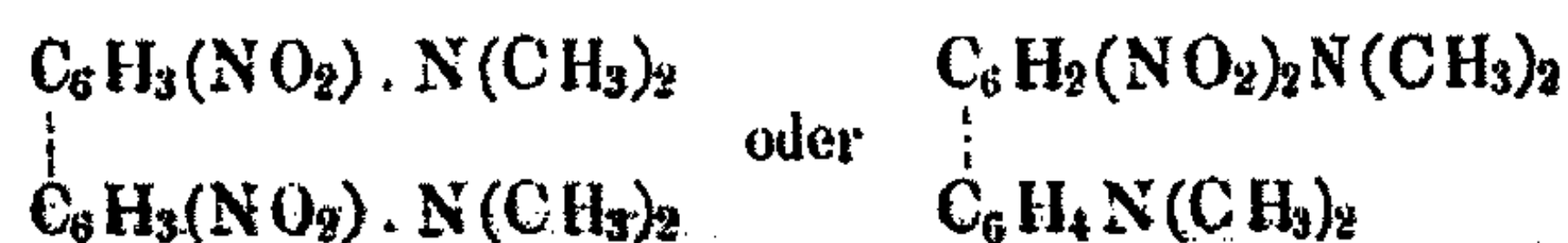
Ein Versuch, das Tetramethylbenzidin durch Einwirkung von Natrium auf Bromdimethylanilin darzustellen, ergab negative Resultate. Diese Thatsache stimmt mit der Beobachtung von R. Anschütz und G. Schultz ¹⁾ überein, welche ebenfalls bei der Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte IX, 1398.

Natrium auf halogensubstituirte Aniline, keine Amidodiphenyle erhalten konnten.

Derivate des Tetramethylbenzidins.

1. Das Dinitrotetramethylbenzidin entsteht als gelbrother Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Tetramethylbenzidin in verdünnter Salzsäure eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit zufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe schöne, gelbrothe Nadeln, die bei 188° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen sprechend für ein Dinitrotetramethylbenzidin von der Formel:



	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	58.18	57.74	57.95 pCt.
H	5.45	5.74	5.36 »

Mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird das Dinitrotetramethylbenzidin reducirt und es entsteht das

2. Diamidotetramethylbenzidin. Nach dem Entzinnen, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Ammoniak erhält man einen dicken, grauen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden Blättchen anschießt. Besser gelingt die Reinigung durch Lösen der unreinen Base in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle, Filtriren und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Nach dem Erkalten filtrirt man die Krystalle ab, saugt vor der Pumpe aus und wäscht mit absolutem Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man das salzsaure Salz vollkommen rein, aus welchem man durch Ammoniak die freie Base als blendend weissen Niederschlag erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die reine Base prächtig silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 168°. In heissem Alkohol ist die Base leicht, in kaltem schwer und in Wasser unlöslich.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Oxydationsmittel:

1. Eisenchlorid und Salzsäure erzeugen eine violette Färbung, die nach starkem Verdünnen mit Wasser unverändert bleibt.
2. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine braunrothe Färbung. Auf Wasserzusatz geht die Farbe in Roth über.
3. Kaliumpermanganat und Salzsäure rufen im Anfange keine Veränderung hervor, nach einiger Zeit aber färbt sich die Lösung roth.

Die Analyse ergab Zahlen stimmend für:

$C_6H_3(NH_2)N(CH_3)_2$	oder	$C_6H_2(NH_2)_2N(CH_3)_2$
$C_6H_3(NH_2)N(CH_3)_2$		$C_6H_4N(CH_3)_2$
Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2(NH_2)_2$		Gefunden
C 71.11		I. 71.07 II. 70.91 pCt.
H 8.15		7.72 8.20 "

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

25. Alfred Einhorn: Ueber die Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Baeyer und Drewsen¹⁾ theilten vor einiger Zeit eine überraschende Synthese des Indigos mit, welche sie durch Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Aldehyd, Aceton, Brenztraubensäure und anderen Körpern in alkalischer Lösung ausgeführt haben; seit dieser Zeit hat der Orthonitrobenzaldehyd ein erhöhtes Interesse erlangt, welches noch gesteigert wurde, als man durch die Arbeiten derselben Forscher²⁾, durch diejenigen von Friedländer³⁾ und Friedländer und Göhring⁴⁾ auch auf die nahen Beziehungen der reducirten Condensationsprodukte des Nitroaldehyds zu den Chinolinabkömmlingen aufmerksam wurde. Trotz alledem kennen wir keine Methode, welche uns gestattet, nur einigermaassen erhebliche Mengen von Orthonitrobenzaldehyd herzustellen, denn die bisher publicirten diesbezüglichen Darstellungsweisen leiden alle an dem Mangel nur geringe Ausbeuten zu liefern und an der mehr oder minder grossen Unsicherheit der Methode selbst.

Ch. Rudolph⁵⁾ führt an, dass er bei der direkten Nitrirung von Bittermandelöl neben Metanitrobenzaldehyd in geringer Menge ein Oel erhalten hat, welches, da es bei der Oxydation *o*-Nitrobenzoesäure liefert, wahrscheinlich Orthonitrobenzaldehyd ist. Es ist ihm jedoch

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

²⁾ Diese Berichte XV, 2207.

³⁾ Diese Berichte XV, 2572.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 310.

eben so wenig wie später Friedländer und Henriques gelungen, den so erhaltenen Orthonitrobenzaldehyd zu reinigen.

Gabriel und Meyer ¹⁾ erhielten den Aldehyd durch Oxydation des Nitrosomethyl-*o*-Nitrobenzols mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure; eine Methode, welche nur theoretisches Interesse beanspruchen kann, da die Herstellung des Ausgangsmaterials umständlich und schwierig ist.

Endlich geben Friedländer und Henriques ²⁾ zwei Methoden an, welche zu dem Nitroaldehyd führen, von denen die eine darin besteht, dass man den in rauchender Salpetersäure gelösten Orthonitrozimmtsäureäther mit salpetrigsaurem Natron behandelt und das in Wasser eingetragene Reaktionsprodukt wäscht und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei der gebildete reine Aldehyd zum grössten Theil übergeht, während sich weitere Mengen aus der wässrigen Lösung durch Extraktion mit Aether gewinnen lassen. Die Ausbeute soll 25 pCt. des angewandten Zimmtsäureäthers betragen.

Die zweite Methode beruht auf der Oxydation einer $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ procentigen alkalischen Orthonitrozimmtsäurelösung mit Permanganatlösung und zwar verwenden die Autoren das halbe Gewicht der Zimmtsäure an übermangansaurem Kali. Nach vollendeter Oxydation wird von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und der gebildete Orthonitrobenzaldehyd der Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzogen. Wenn man die nicht angegriffene Orthonitrozimmtsäure zurückgewinnt, so soll man auf diese Weise 20—25^o der angewandten Säure an Orthonitrobenzaldehyd bekommen.

Das Einhalten der Bedingungen, welche Friedländer und Henriques in den oben angeführten Mittheilungen vorschreiben, muss nicht immer leicht sein, denn bei der Repetition ihrer Methoden, welche im hiesigen Laboratorium verschiedentlich erfolgte, erreichten die Ausbeuten an Orthonitrobenzaldehyd häufig nicht die von ihnen angegebene, ohnehin geringe Menge.

Als ich vor einiger Zeit eine noch nicht abgeschlossene Arbeit über Derivate des Orthonitrobenzaldehyds aufnahm, stellte ich mir deshalb zunächst die Aufgabe, eine bessere Methode zur Herstellung des Orthonitrobenzaldehyds ausfindig zu machen. Nach einer Reihe von Vorversuchen schien es mir wahrscheinlich, dass die Oxydation des orthonitrozimmtsäuren Alkalis durch allmähliches Versetzen mit Permanganatlösung dann zu dem erstrebten Ziele führen würde, wenn man den gebildeten Aldehyd im Moment des Entstehens] der Oxydationsflüssigkeit entziehen kann, um ihn vor weiteren Angriffen des oxydirenden Agens zu schützen. Das gelingt nun auf einfache

¹⁾ Diese Berichte XIV, 823.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2801.

Weise, indem man während der in der Kälte auszuführenden Oxydation die Flüssigkeit fortwährend mit Benzol durchschüttelt, welches den Aldehyd leicht aufnimmt, es findet sich dann nach vollendeter Oxydation die ganze Menge des Orthonitrobenzaldehyds in dem Lösungsmittel.

Die Ausarbeitung dieser Methode habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Geigy unternommen; wir verfahren in der Weise, dass je 50 g Orthonitrozimmtsäure in dem rohen Zustand, wie sie aus den Fabriken bezogen werden kann, in 2 $\frac{1}{2}$ L Wasser suspendirt und mit Sodalösung neutralisirt werden, hierauf wird colirt und filtrirt, um die schmutzigen Materien, welche der rohen Säure stets beigemischt sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in eine grosse, mit Stöpsel versehene Flasche, wie man sie allgemein zum Aufbewahren grösserer Mengen der gebräuchlichsten Reagentien verwendet, eingefüllt und zu derselben 1 L Benzol gegeben. Durch Eintragen von Eis kühlt man den Flascheninhalt ab und trägt Sorge dafür, dass während des Verlaufs der Oxydation, die von Wärmeentwicklung begleitet ist, stets noch Eis in der Flasche vorhanden bleibt. Die Oxydation selbst führt man so aus, dass man 1225 ccn einer kalt gesättigten Permanganatlösung (6 pCt.) in kleinen Portionen in die Oxydationsflüssigkeit einträgt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit den Flüssigkeiten eine Emulsion. Um nun nach beendeter Oxydation das Benzol, welches den gebildeten Orthonitrobenzaldehyd gelöst enthält, zu isoliren, ist es nöthig, die Emulsion zu entfernen, das gelingt am Besten dadurch, dass man den gebildeten Braunstein in schwefliger Säure auflöst; zu dem Zweck versetzt man den Flascheninhalt mit einer warmen Lösung von 150 g schwefligsaurem Natron und setzt nun so lange Salzsäure zu, indem man durch Einblasen von Luft für gehörige Mischung der Flüssigkeit Sorge trägt, bis sämtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Man erhält nun zwei Schichten, eine untere bräunlich gefärbte, wässerige und eine Benzolschicht. Ausserdem befindet sich noch ab und zu, selbst wenn die Oxydation langsam und gut von Statten gegangen ist, auf dem Benzol aufschwimmend und an der Grenze der beiden Flüssigkeiten eine feste Substanz, welche aus unangegriffener Orthonitrozimmtsäure oder Orthonitrobenzoesäure besteht, in der Regel aber ein Gemisch beider ist und mit dem Benzol noch emulsionirt ist.

Die wässrige untere Schicht wird nun mittelst eines Hebers von der Benzollösung getrennt und aus dieser werden eventuell durch Filtration die sich noch in Emulsion befindlichen Säuren entfernt. Aus dieser restirenden Emulsion gewinnt man das zurückgehaltene Benzol in der Weise, dass man sie in einem Scheidetrichter abwechselnd mit Sodalösung und Salzsäure unter Zugabe von wenig Benzol behandelt; destillirt man nun die vereinigten Benzollösungen, so bleibt

ein braun gefärbter flüssiger Rückstand zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nur aus Orthonitrobenzaldehyd besteht. Von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge befreit man ihn durch Ausbreiten auf einem Thonteller.

Diese Methode, welche hier schon häufig erprobt wurde, liefert stets 50—53 pCt. der von der Theorie vorgeschriebenen Menge an Orthonitrobenzaldehyd.

Bei einigen besonders gut gelungenen Operationen, die durch Zusatz von viel Eis in noch verdünnteren als oben angegebenen Lösungen vorgenommen wurden, sind sogar mehr als 75 pCt. an Nitroaldehyd gewonnen worden; hieraus geht hervor, dass die beschriebene Methode noch der Verbesserung fähig ist, wenn man, was nur auf Kosten der Bequemlichkeit geschehen könnte, in sehr grossen Gefässen arbeiten wollte. Hiervon haben wir jedoch Abstand genommen, da die Darstellungsweise zu kostspielig ist, um sie technisch verwenden zu können und weil die Ausbeuten, welche wir erzielen, vollständig hinreichen, um den Orthonitrobenzaldehyd für wissenschaftliche Arbeiten zu einem leicht zugänglichen Körper zu machen.

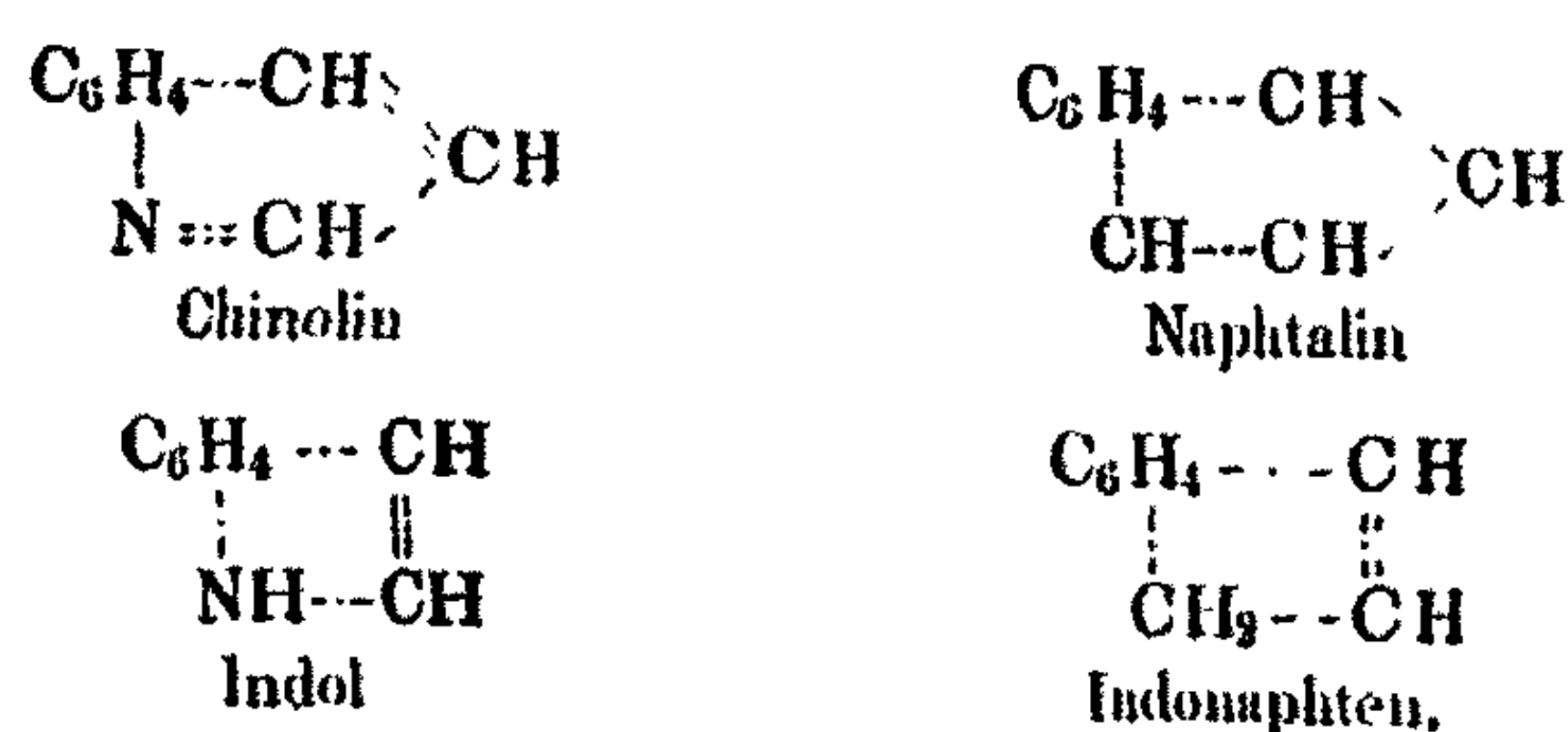
26. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Derivate des Hydrindonaphtens.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

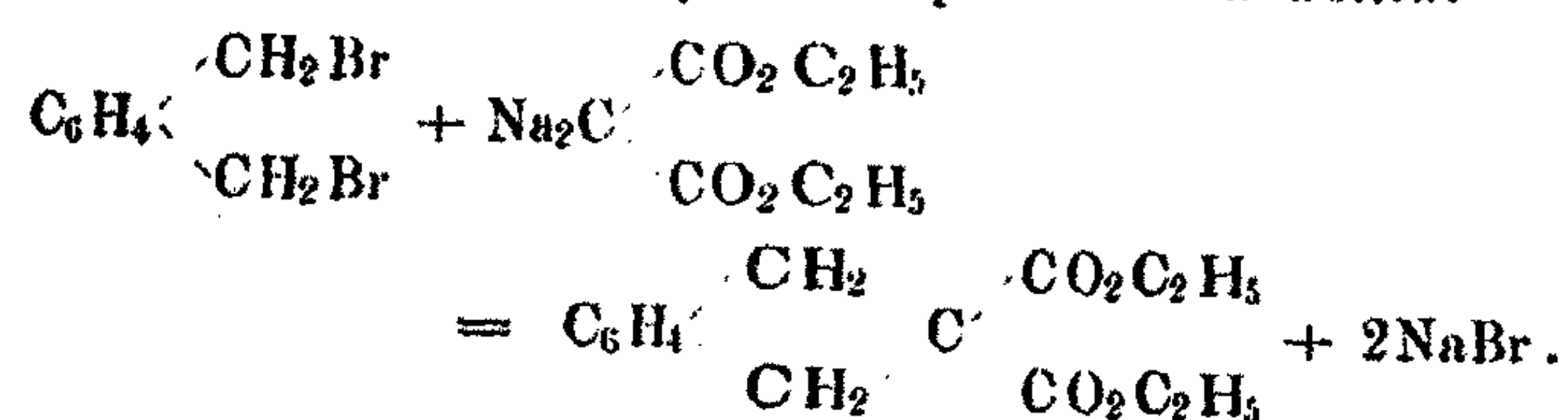
(Eingegangen am 17. Januar.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns (Perkin¹⁾) eine Methode zur Darstellung von Verbindungen veröffentlicht, welche ringförmig geschlossene Kohlenwasserstoffe von beliebiger Grösse enthalten. Bei der unabhsehbaren Ausdehnung dieses Gebietes und seiner fundamentalen Bedeutung für die weitere Entwicklung der organischen Chemie haben wir uns zur Bearbeitung eines Kapitels vereinigt, welches wegen der nahen Beziehungen zur Indigochemie für den Andern ein besonderes Interesse in Anspruch annimmt. Es ist dies die Synthese des dem Indol entsprechenden Kohlenwasserstoffs C_9H_8 . Denkt man sich im Indol nämlich die Imidogruppe durch Methylen ersetzt, so gelangt man zu der Formel eines noch nicht dargestellten Körpers, den wir Indonaphten nennen wollen und der zum Indol in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Chinolin.

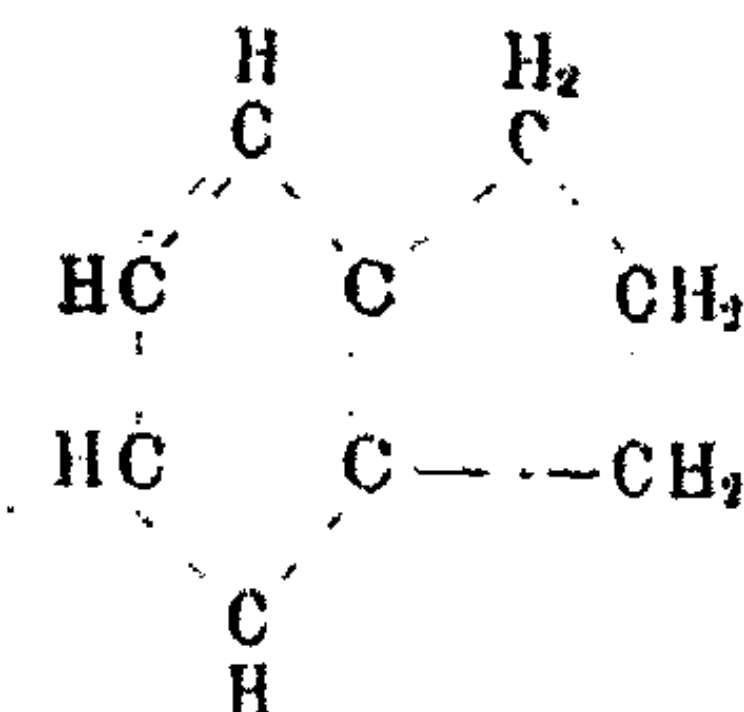
¹⁾ Diese Berichte XVI, 208, 1787, 2136.



Behandelt man nach Perkin's Methode Orthoxylylenbromid mit Natriummalonsäureäther, so treten beide Methylengruppen des Xylols mit dem mittleren Kohlenstoffatom eines Malonsäureäthers in Verbindung unter Bildung eines Aethers der Dicarbonsäure eines Kohlenwasserstoffes, der um 2 Wasserstoffatome reicher ist als das Indonaphten, und den wir deshalb Hydrindonaphten nennen wollen:



Die Constitution des Hydrindonaphtens wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Es enthält, wie man sieht, einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring.

Orthoxylylenbromid.

Unter diesem Namen haben Radziszewski und Wispeck ¹⁾ einen Körper beschrieben, der bei 140° schmilzt und in circa 50 Theilen Aether löslich ist. Da das von uns dargestellte Produkt den Schmelzpunkt 93° besitzt und sich in 5 Theilen Aether löst, muss das erstere irgend eine andere isomere Verbindung gewesen sein.

Zur Darstellung des Bromids wurde das von Langenfeld und Reuter bezogene Orthoxylol bei 150—155° mit der nöthigen Menge Brom behandelt. Die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse

¹⁾ Diese Berichte XV, 1747.

wurde mit wenig Chloroform gewaschen und daraus umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle centimetergrosse Krystalle, welche der Analyse nach 2 Atome Brom enthalten.

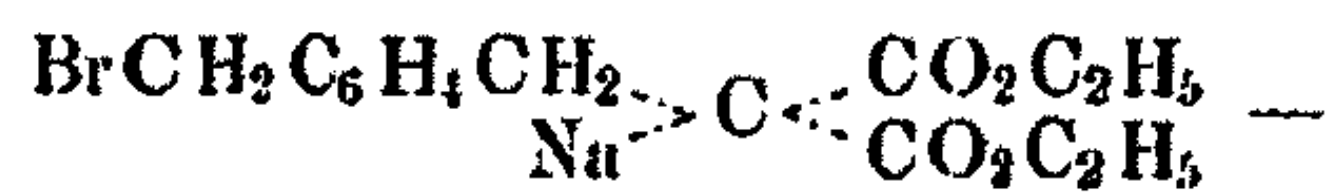
Dass die beiden Bromatome sich wirklich in zwei verschiedenen Methylgruppen befinden, liess sich leicht durch Ueberführung in Phtalalkohol beweisen. 5 g der Substanz lösten sich nach 3stündigem Kochen am Rückflusskühler in Sodalösung vollständig auf, Aether entzog der Flüssigkeit eine nach dem Verdunsten krystallinisch erstarrende Substanz, welche bei 56—72° langsam schmilzt und alle Eigenschaften, welche Hessert¹⁾ angiebt, besitzt. So zeigt es mit concentrirter Schwefelsäure die von demselben beschriebene Farbenercheinung und liefert sowohl mit Permanganat als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Phtalsäure. Der Phtalalkohol ist somit eine sehr leicht zugängliche Substanz geworden.

Hydrindonaphthendicarbonsäure.

Lässt man Orthoxylylenbromid nach der von Perkin zur Darstellung der Tri- und Tetramethylenverbindungen gegebenen Vorschrift auf Natriummalonsäureäther einwirken, so erhält man von der gesuchten Verbindung nur etwa 8pCt., indem der übrige Theil in eine harzartige Säure verwandelt wird. Eine vorzügliche Ausbeute erhält man dagegen nach folgender Methode:

Eine zwei Atomen entsprechende Menge Natrium wird in dem achtfachen Gewicht Alkohol gelöst und die gebildete halb feste Masse mit dem dreifachen Gewicht Aether in einem Kolben gleichmässig vertheilt. Hierzu giesst man nun in rascher Folge eine Lösung von einem Molekül Bromid in 5 Theilen Aether und von einem Molekül Malonsäureäther in der gleichen Menge Aether.

Der sich anfangs als kleisterartige Masse abscheidende Natriummalonsäureäther verschwindet bald unter Bildung eines feinkörnigen Niederschlags, der aber nicht nur Bromnatrium, sondern auch eine alkalisch reagirende organische Verbindung — vielleicht



enthält. Nach dreistündigem Stehen wird der Aether von dem Niederschlage abgegossen und abdestillirt. Der Rückstand davon, sowie der Niederschlag, werden nun mit alkoholischem Kali gekocht, bis keine Trübung auf Wasserzusatz stattfindet, was etwa nach 10 Minuten der Fall ist. Nun wird der Alkohol vollständig verjagt, der Rückstand in viel Wasser gelöst und die Flüssigkeit abfiltrirt.

Zur Abscheidung der Säure säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt wenn nöthig noch einmal und extrahirt mit Aether.

¹⁾ Diese Berichte XII, 646.

Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt die neue Säure in reinem Zustande liefert. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der berechneten Menge.

Die Dicarbonsäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in rhombischen Blättern, die bei 199° schmelzen und einige Grade höher lebhaft Kohlensäure unter Bildung der Monocarbonsäure entwickeln. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes in der Wärme einen amorphen weissen Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch wird und in Wasser merklich löslich ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_8Ag_2O_4$	I.	II.
C	31.4	31.3	— pCt.
H	1.9	2.0	— »
Ag	51.4	51.9 ¹⁾	51.3 ²⁾ »

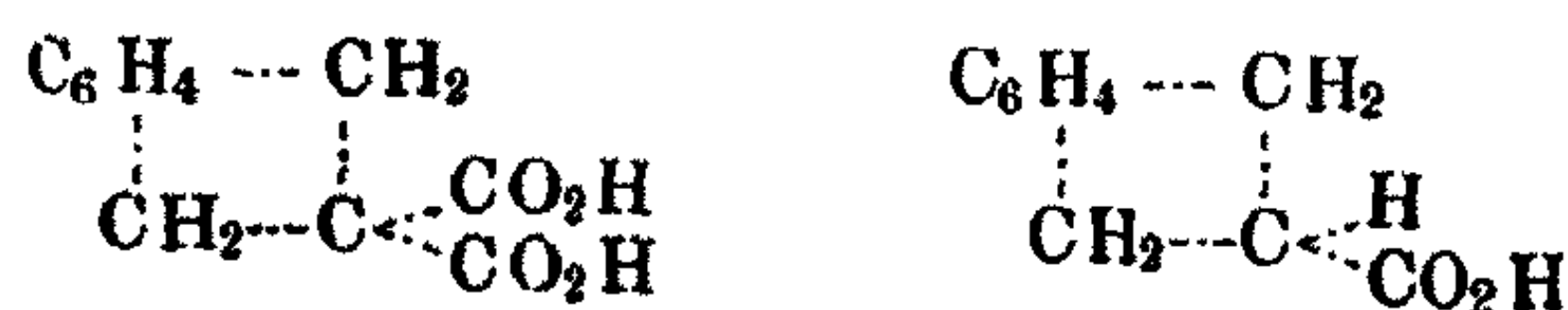
Hydrindonaphtenmonocarbonsäure.

Erhitzt man die Dicarbonsäure in einer kleinen Retorte über freiem Feuer, so findet zunächst beim Schmelzen eine stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es destillirt dann bei stärkerem Erwärmen eine im Halse sofort erstarrende Flüssigkeit über, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser liefert die Säure sofort im Zustande völliger Reinheit. Die folgende Analyse wurde wegen der schweren Verbrennlichkeit mit chromsaurem Blei ausgeführt.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.07	73.67 pCt.
H	6.1	6.7 »

Die Säure schmilzt bei 130°, destillirt unzersetzt über und löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem in 120 Theilen. Die heisse wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet dann die Substanz in büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Den beiden beschriebenen Säuren kommen ihrer Entstehung nach folgende Formeln zu:



Schliesslich sagen wir Herrn B. Homolka, welcher uns bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, besten Dank.

¹⁾ Im Schiffchen.

²⁾ Im Tiegel.

27. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXI; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Verlauf der letzten Jahre habe ich wiederholt¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak und Abkömmlingen des Ammoniaks auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen berichtet. Ich habe diese Arbeit fortgesetzt und neuerdings unter Anderen constatirt, dass die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen der aliphatischen Reihe sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Phenylhydrazidnitrilen vereinigen. Herr Arnold Reissert, welcher die betreffenden Versuche angestellt hat, wird dieselben demnächst ausführlich beschreiben. Um die soeben skizzirte Untersuchung zu vervollständigen, habe ich seit einiger Zeit auch das Verhalten von Hydroxylamin gegen die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen einer Prüfung unterworfen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin.

Wenn man eine nicht allzuverdünnte, mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat versetzte, wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit einer concentrirten ätherischen Lösung von Benzaldehydcyanhydrin schüttelt, so scheiden sich nach einigen Stunden an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten Krystalle ab, deren Menge sich bei mehrtägigem Schütteln erheblich vermehrt. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung sind weitere Krystallisationen zu erhalten. In die ätherische Lösung gehen nur geringe Mengen von der neuen Substanz über; das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel besteht zum grösseren Theil aus unangegriffenem Benzaldehydcyanhydrin. Der durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin gebildete Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether und wird von Alkohol sehr leicht aufgenommen. Er schmilzt bei 140° und zersetzt sich plötzlich bei stärkerem Erhitzen unter Gasentwickelung und Bildung von Benzaldehyd.

Die damit angestellten Elementaranalysen haben unzweifelhaft ergeben, dass die fragliche Substanz nach der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zusammengesetzt und also ein einfaches Additionsproduct von Benz-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 331; XIV, 1957, 1967, 1976, 1982, 1985; XV, 2028, 2034, 2039.

aldehydecyanhydrin und Hydroxylamin ist. Die Reaction des Hydroxylamins auf das Benzaldehydecyanhydrin verläuft mithin abweichend von der Reaction des Ammoniaks oder anderer substituierter Ammoniake auf das Benzaldehydecyanhydrin, da in den letzteren Fällen unter Wasserabspaltung immer Amidonitril, resp. im Ammoniakrest substituirte Amidonitrile gebildet werden. Um festzustellen, ob das Additionsproduct von Benzaldehydecyanhydrin und Hydroxylamin noch eine intacte Cyangruppe enthält, wurde die fragliche Substanz der Einwirkung sowohl von concentrirter Schwefelsäure als auch von concentrirter Salzsäure ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen würde eine in dem Körper vorhandene Cyangruppe in den für die Amide der Carbonsäuren charakteristischen Rest: CONH_2 übergehen. Aus der nach längerer Zeit mit Wasser verdünnten Auflösung in den genannten beiden Agentien wurde aber beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak die ursprüngliche Substanz mit allen ihren Eigenschaften zurückgewonnen, und keine Spur eines durch Aufnahme von Wasser daraus entstandenen Umwandlungsproductes war aufzufinden.

Die neue Verbindung zeigt durchaus das Verhalten einer Amidosäure. Sie löst sich mit grösster Leichtigkeit sowohl in Säuren, als auch in Alkalien auf und wird, eine genügende Concentration vorausgesetzt, aus ihren Auflösungen in Säuren durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak und aus ihren Auflösungen in Alkalien durch vorsichtiges Neutralisiren mit Salzsäure wieder abgeschieden. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platinchlorid eine schwer lösliche, schön krystallisirte Doppelverbindung. Aus ihren mit wenig Ammoniak versetzten, wässerigen Lösungen scheiden sich auf Zusatz von Baryumchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat und Silbernitrat krystallinische, weisse Niederschläge ab; Kupfersulfat giebt eine grüne Fällung. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Substanz, welche neutral reagirt, blutroth; bei dem Erwärmen des Körpers mit Fehling'scher Lösung findet keine Reduction zu Kupferoxydul statt. Ein Wasserstoffatom der Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ wird unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid leicht gegen den Acetylrest und bei dem Erhitzen mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid unschwer gegen die Benzoylgruppe ausgetauscht. Das Monacetylderivat schmilzt bei 149° , der Schmelzpunkt des Monobenzoylabbkummelings liegt bei 137° .

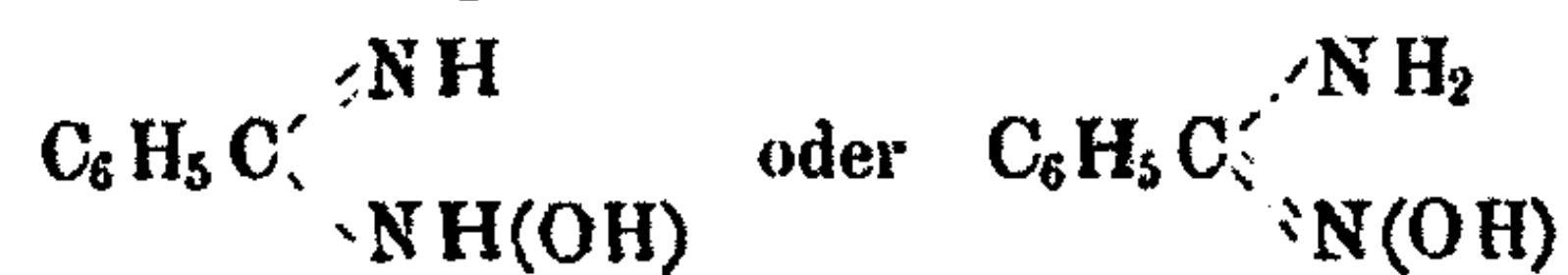
Das geschilderte Verhalten besonders gegen concentrirte Mineralsäuren deutet darauf hin, dass sich in dem Additionsproduct von Benzaldehydecyanhydrin und Hydroxylamin eine unveränderte Cyangruppe nicht mehr befindet. Wenn dem aber so ist, so muss die Cyangruppe auch anderer Nitrile durch Hydroxylamin in analoger Weise verändert werden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzonitril.

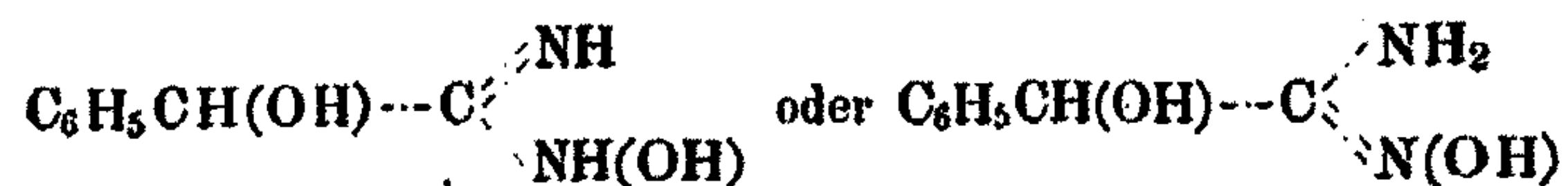
Da zumal bei Anwendung von Benzonitril leicht krystallisirbare Producte zu erwarten waren, habe ich zunächst dieses Nitril nach der soeben bezeichneten Richtung untersucht.

Wenn man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat versetzt, auf 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin 1 Mol. Benzonitril und soviel Alkohol hinzufügt, dass eine klare Lösung entsteht, und danach das Gemisch einige Stunden bei 60—80° digerirt, so ist der Benzonitrilgeruch verschwunden, und aus der Lösung scheidet sich beim Verdampfen des Alkohols ein schweres Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die feste Masse ist durch Umkrystallisiren aus Wasser in centimeterlangen Prismen zu erhalten, welche constant bei 70° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Sie lösen sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Aus der Auflösung in Benzol wird die Verbindung durch Ligroin in schönen Nadeln gefällt. Aus den bei der Verbrennung der Substanz gewonnenen analytischen Ergebnissen erhellt, dass auch in diesem Falle ein Additionsproduct von Benzonitril und Hydroxylamin vorliegt, welches mithin nach der Formel $C_7H_8N_2O$ zusammengesetzt ist. Dasselbe verhält sich ganz ähnlich wie die aus dem Benzaldehydcyanhydrin dargestellte Verbindung und wird sowohl von Säuren als Alkalien mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Das chlorwasserstoffsaurer Salz der Substanz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine ziemlich leicht lösliche Doppelverbindung. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt neutral und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zu derselben scheidet sich ein missfarbiges Kupfersalz ab, welches selbst beim Erwärmen nicht zu Kupferoxydul reducirt wird. In der mit wenig Ammoniak versetzten wässerigen Lösung der Verbindung bringen Baryumchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat und Silbernitrat krystallinische Niederschläge hervor. Erwärmt man die Silberfällung mit der Lösung, in welcher sie entstanden ist, so scheidet sich an den Wandungen des Glasgefässes sofort ein schöner Silberspiegel ab, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzonitril auf.

Versucht man, sich über die Constitution des aus Benzonitril und Hydroxylamin entstandenen Additionsproductes Rechenschaft abzulegen, so gelangt man ohne Weiteres zu dem Schluss, dass dasselbe nur nach einer der beiden folgenden Formeln:



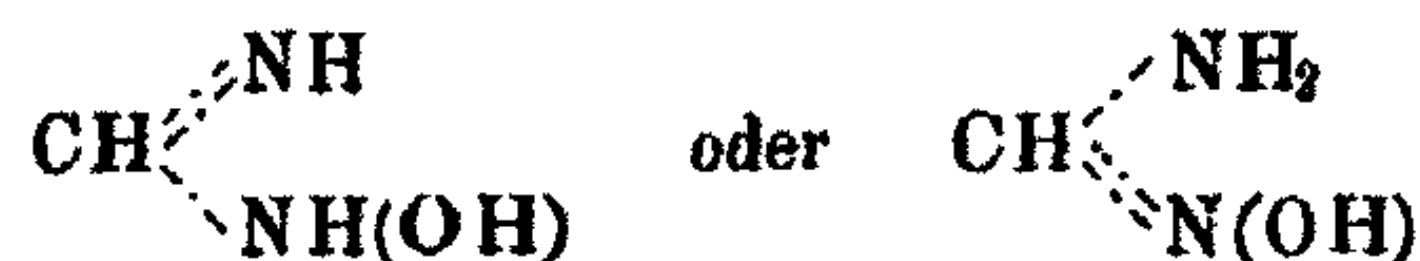
zusammengesetzt sein kann und mithin als Benzenyloxamidin oder als Benzenylamidoxim bezeichnet werden muss. Der aus Benzaldehydcyanhydrin und Hydroxylamin erhaltenen Substanz würde demnach eine der beiden nachstehenden Formeln:



zukommen und dieselbe entweder Phenylloxaethenyloxamidin oder Phenylloxaethenylamidoxim zu nennen sein. Für die Entscheidung der Frage, welche der beiden soeben präcisirten Anschauungen die richtige ist, bieten sich verschiedene Wege dar. Ich werde dieselben verfolgen und mir erlauben, seiner Zeit über die dabei erhaltenen Resultate zu berichten.

Die im Vorstehenden kurz geschilderten Versuche eröffnen die Perspective auf eine grössere Anzahl bisher unbekannter Verbindungen, welche wiederum mannichfaltig verschiedene Derivate und Umwandlungsproducte liefern dürften. Das Studium der aus anderen Nitrilen entstehenden, den beschriebenen Körpern analog constituirten Verbindungen ist im Berliner ersten chemischen Universitäts-Laboratorium in Angriff genommen worden.

Ich beabsichtige, besonders die Wechselwirkung von Blausäure und Hydroxylamin zu studiren, um so zu dem einfachsten Oxamidin resp. Amidoxim:



zu gelangen, sowie die Reaction von Hydroxylamin auf Acetylcyanid und Benzoylcyanid zu prüfen, um zu ermitteln, ob dabei gleichzeitig die für die Ketone charakteristische Gruppe CO und die Cyangruppe angegriffen werden.

Die erwähnten Versuche mit Benzaldehydcyanhydrin und Benzonitril hat Herr Paul Krüger auf meine Veranlassung ausgeführt, welcher später eine Mittheilung über die Einzelheiten der von ihm angestellten Experimente machen wird.

28. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber *p*-Azokressol.

(Eingegangen am 18 Januar.)

Gelegentlich einer Besprechung der Azonaphtole hat der Eine¹⁾ von uns vor mehreren Monaten ausgeführt, wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Azogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die Parastellung zum Phenolhydroxyl aufsuche. Gleichzeitig sprach er die Absicht aus, den bisher zu wenig beachteten Versuch von Mazzara²⁾ zu wiederholen, wonach sich eine Azogruppe in der gewöhnlichen Weise direkt in das *p*-Kressol einführen lässt, die dann nothwendig in eine andere als die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl treten muss. Da sich in der vorliegenden Nummer der Berichte jetzt auch Hr. Witt gegen die bisher geltende und von ihm speciell vertretene Ansicht, dass der Diazorest stets die Parastellung aufsuche, erklärt und Beweise zu ihrer Beseitigung beibringt, so veranlasst uns dies auch unsere inzwischen gewonnenen Erfahrungen mitzutheilen.

Nach der von Mazzara gegebenen Vorschrift lassen sich, trotzdem dieselbe die äquivalenten Mengenverhältnisse auffallend wenig berücksichtigt³⁾, Azoderivate des Phenols und der Kressole ganz gut herstellen. Hierbei, aber auch beim Einhalten anderer äquivalentgemüsserer Verhältnisse und Vorschriften bilden sich aus diazotirten Basen und Phenole fast durchgehends gleichzeitig zwei verschiedene Verbindungen, welche sich durch kalte verdünnte Natronlauge von einander trennen lassen. Dies ergab sich z. B. für die Einwirkungsprodukte von

Diazobenzol auf $\left. \begin{array}{l} \text{Phenol-} \\ \text{o- und p-Kressol} \end{array} \right\}$

und von Diazobenzol, den Diazocumolen (aus flüssigem und festem Cumidin), sowie von Diazoxytol $\left. \right\}$ auf Resorcin.

Doch fanden wir unsere Vermuthung, dass die beiden gleichzeitig entstehenden Producte Isomere sein möchten nicht bestätigt, vielmehr unterscheiden sich die alkalilöslichen sofort durch ihren viel höheren Stickstoffgehalt von ihren alkalilöslichen normalen Begleitern.

Auch sind die alkalilöslichen keineswegs immer Disazoverbindungen, wie man nach den interessanten Arbeiten von Wallach und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2858.

²⁾ Gazzetta chimica italiana Bd. IX, S. 424.

³⁾ Zur Darstellung von Oxyazobenzol sollen z. B. 30 g Kaliumnitrit auf 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol angewandt werden, so dass ein grosser Ueberschuss von Kaliumnitrit und von Phenol vorhanden ist.

Fischer vermuthen könnte und wir es auch in einem Fall bestätigt fanden. Beim *o*- und *p*-Kressol z. B. zeigen sie einen so hohen Stickstoffgehalt und einige so abweichende Eigenschaften, dass wir unsere Ansicht über die Verbindungskategorie, welcher sie angehören, bis zur Beendigung der in Gang befindlichen Versuche vorbehalten müssen.

Phenylazo(*p*-)kressol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH(1)CH_3(4))$, wurde nach Mazzara's Vorschrift dargestellt. Statt in Ammoniak haben wir die Verbindung in verdünntem Alkali gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und mehrmals aus verdünntem Spiritus umkrystallisiert. So wurde sie in prachtvoll goldglänzenden, dem Musivgold ähnlichen, gestreckten Blättchen erhalten, welche den von Mazzara angegebenen Schmelzpunkt 108° zeigten. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt verflüchtigen sie sich fast unzersetzt. In kaltem Alkali sind sie vollständig löslich. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braunrother Farbe; in kaltem Alkohol sind sie entgegen den Angaben von Mazzara leicht löslich. Thierische Faser färben sie licht kanariengelb.

	Gefunden	Berechnet
C	74.02	73.58 pCt.
H	5.77	5.66 »
N	14.03	13.21 »

Der nicht unbeträchtliche in Alkali unlösliche Theil des Reactionproductes wurde mit etwas Natriumalkoholat in Lösung gebracht und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, wobei man ihn sofort in braunen Nadeln erhält, die sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen. Sie sind ganz aschefrei, also keine Alkaliverbindung. Mazzara hat dieses Nebenprodukt übersehen.

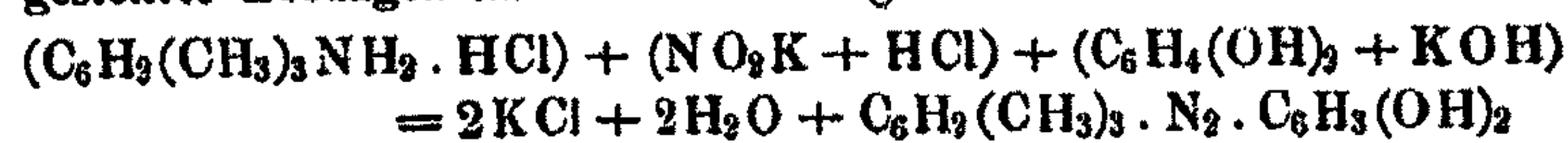
Phenylazo(*o*-)kressol $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH(1)CH_3(2))$ wurde ganz ebenso dargestellt und gereinigt, wie die Paraverbindung. Hübsche goldglänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei $128-130^\circ$ schmelzen, in kaltem Alkali vollständig löslich sind, Wolle gelb färben und sich mit brauner Farbe in Schwefelsäure lösen.

	Gefunden	Berechnet
C	73.32	73.58 pCt.
H	5.93	5.66 »
N	13.63	13.21 »

Auch hier bildet sich gleichzeitig ein alkaliumlöslicher Farbstoff, über den später berichtet werden soll.

Um auch über die Verhältnisse, welche beim Resorcin statthaben, einen vorläufigen Aufschluss zu gewinnen, wurde zunächst das Cumyl-

azoresorcin, $C_6H_2(CH_3)_3N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$, aus flüssigem Cumidin mittelst des gewöhnlichen Verfahrens durch Vermischen äquivalent gestellter Lösungen nach der Gleichung:



dargestellt. Verdünntes Alkali zerlegte das Reaktionsprodukt in einen alkalilöslichen und einen alkaliumlöslichen Theil.

Der alkalilösliche Theil, welcher nach dem Füllen mit Säure aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln erhalten wird, hat die oben angegebene Zusammensetzung, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C	70.07	70.31 pCt.
H	6.32	6.25 „
N	11.11	10.93 „

Er löst sich mit grünlich gelbbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und schmilzt unter lebhafter Zersetzung unscharf etwas oberhalb 200° .

Der in Alkali unlösliche Theil stellt möglicherweise die Disazoverbindung, das Cumylazoresorcinazocumyl, $(C_6H_2(CH_3)_3N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, dar.

	Gefunden	Berechnet
C	70.74	71.64 pCt.
H	6.36	6.46 „
N	14.55	13.93 „

Doch liegen die Zahlenwerthe für mehrere hier mögliche Formeln einander zu nahe, um bei der nicht völligen Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen diese Annahme schon jetzt als völlig gesichert anzusehen, zumal der Farbstoff im Gegensatz zu Wallach's alkaliumlöslichen Disazoresorcinen sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mit blauer, sondern mit kirschrother Farbe löst.

Wir setzen diese Arbeit fort; für heute lag uns daran, in Ergänzung der letzten Mittheilung des Einen von uns die Sachlage beim *p*-Kresol mitzutheilen und gleichzeitig darauf hinzuweisen, dass das Material der Azofarbstoffe durchaus viel complicirter ist als man bisher angenommen hat.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

29. Martin Freund: Beitrag zur Kenntniss der Malonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXII.)

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Aus der Malonsäure ist durch Substitution des Wasserstoffs der Methylengruppe eine sehr grosse Zahl von Verbindungen dargestellt worden; dagegen kennt man verhältnissmässig nur wenig Derivate, die sich durch Ersetzung der Hydroxylgruppen bilden. — Von stickstoffhaltigen Verbindungen hatte bisher Osterland ¹⁾ nur das Malonamid, $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, und Wallach und Kamenski ²⁾ das Diäthylmalonamid, $\text{CH}_2(\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$, dargestellt; ausserdem sind noch einige von der Chlormalonsäure sich herleitende Körper bekannt.

Das Malonamid erhielt Osterland durch Lösen von Malonsäureäther in wässrigem Ammoniak und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Da bei letzterer Operation ein nicht unbedeutender Verlust dadurch herbeigeführt wird, dass 2 Mol. Wasser 1 Mol. des gebildeten Amides in das Ammoniumsalz der Malonsäure verwandeln, so wendet man nach meinen Versuchen besser recht concentrirte Ammoniakflüssigkeit, etwa 150 ccm von 0.925 specifischem Gewicht auf 50 g des Aethers an, und lässt unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage im verkorkten Kolben stehen. Man erhält alsdann einen ziemlich dicken Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Auch aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen noch etwas Amid gewinnen, welches aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol erst gereinigt werden muss. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 70 bis 80 pCt. der theoretischen.

Aus dem Amide stellte ich zunächst eine Quecksilberverbindung von der Formel $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{matrix} \text{Hg}$ dar, indem ich eine concentrirte, wässrige Lösung desselben mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd erhitzte, wobei eine beträchtliche Menge des letzteren gelöst wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein schweres, weisses, amorphes Pulver ab, welches in Alkohol und Aether gar nicht und in heissem Wasser nur schwer löslich ist, dagegen leicht in verdünnter Salzsäure sich auflöst. Schwefelwasserstoff fällt aus dieser Lösung Schwefelquecksilber. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

¹⁾ Diese Berichte VII, 1286.

²⁾ Diese Berichte XIV, 170.

Ber. für $C_3H_4N_2O_2Hg$	Gefunden
Hg 66.66	67.03 pCt.

Acetylchlorid wirkt auf das Malonamid nicht ein, selbst wenn man es mehrere Stunden damit am Rückflusskühler kocht.

Ein Dimethylmalonamid, $CH_2(CONHCH_3)_2$, lässt sich in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. des Malonäthers und 2 Mol. wässriges ($33\frac{1}{3}$ pCt.) Methylamin schüttelt, bis sich der Aether gelöst hat, und die Lösung zur Trockne eindampft. Die erhaltene Masse wird darauf in einem Kolben mit Benzol übergossen und am Rückflusskühler gekocht. Ungelöst bleibt dabei eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit, die sich am Boden des Kolbens absetzt und wahrscheinlich den Aethyläther der Methylmalonaminsäure, $CH_3HNCO---CH_2---CO_2C_2H_5$, darstellt; doch reichte zur weiteren Untersuchung das Material nicht aus. Die von diesem Oel abgegossene Benzollösung scheidet beim Erkalten kleine, platte, an der Luft zerfliessliche Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 128° zeigen. Die Rohausbeute kommt der theoretischen nahe. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 21.5	21.4 pCt.

Das Malonanilid, $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, kann man sowohl aus dem Aethylmalonat als auch aus dem Malonamid erhalten. Wird 1 Mol. des Aethers mit 2 Mol. Anilin mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, so erstarrt der Inhalt des Kolbens beim Erkalten zu einer festen Masse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 223° ergibt.

Aus dem Malonamid bildet sich dieser Körper folgendermaassen:
 $CH_2(CONH_2)_2 + 2NH_2C_6H_5 = CH_2(CONHC_6H_5)_2 + 2NH_3$.

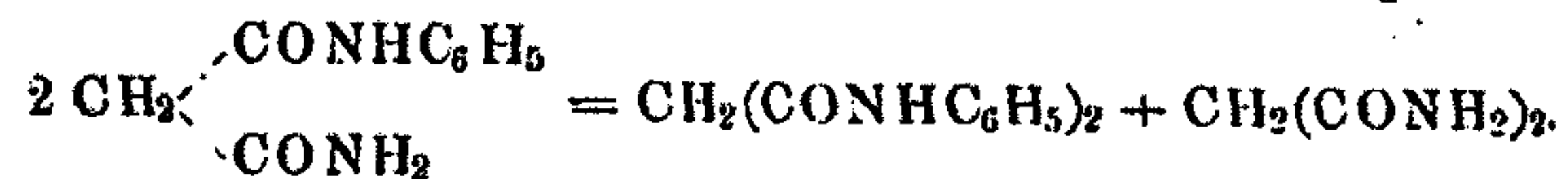
Man kocht das Amid mit der berechneten Menge Anilin, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Das Reaktionsprodukt stellt eine feste Krystallmasse dar, welche durch siedendes Wasser von unzersetztem Amid und Anilin befreit und aus heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt wird. In Wasser und Aether ist die Substanz unlöslich, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig. Auch auf das Anilid wirkt Acetylchlorid nicht ein, weder im Einschlussrohr noch am Rückflusskühler. Analysen ergaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 70.86	70.7 pCt.
H 5.51	5.8 »
N 11.02	11.4 »

Monophenylmalonamid, $\text{NH}_2\text{CO}---\text{CH}_2---\text{CONHC}_6\text{H}_5$. Erhitzt man 1 Mol. des Malonamides mit nur 1 Mol. Anilin im Oelbade allmählich auf $200-220^\circ$, und erhält man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer harten Masse, die neben unzersetztem Amid und Anilin sowohl den Mono- als auch den Diphenylkörper enthält. Man pulverisirt die Masse, kocht sie zur Entfernung des Anilins mit Wasser aus und filtrirt dann durch einen Heisswassertrichter. Das Anilid bleibt auf dem Filter zurück, während das Filtrat zu einem dichten Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und wiederholt aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bis der Körper constant bei 163° schmilzt. Er schiesst aus beiden Lösungsmitteln in ganz feinen, weissen, verfilzten Nadeln an. Als Rohausbeute erhält man etwas mehr als das angewandte Amid betrug. Eine Analyse ergab:

Bor. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N 15.7	15.6 pCt.

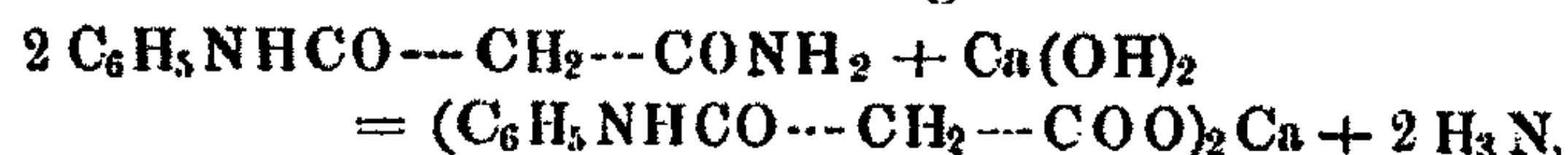
Versuche, aus diesem Körper durch Erhitzen 1 Molekül Ammoniak abzuspalten und so das Malonanil, $\text{CH}_2-\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Selbst wenn man die Temperatur ganz allmählich steigert, stellt sich gleichzeitig mit einer sehr schwachen Ammoniakentwicklung eine weitergehende Zersetzung ein, welche sich durch Dunkelfärbung der geschmolzenen Masse zu erkennen giebt. Beim Auskochen der erstarrten Masse blieb ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, der sich als Malonanilid erwies. Es lässt sich daher annehmen, dass die Reaction in folgendem Sinne vor sich geht:



Das in höherer Temperatur unbeständige Malonamid zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung.

Malonanilsaures Calcium, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca} \cdot 4\frac{1}{2}\text{aq}$.

Kocht man das rohe, gelöste Monophenylmalonamid mit überschüssiger Kalkmilch, so vollzieht sich folgende Reaction:



Wenn die Ammoniakentwicklung beendet ist, was erst nach circa einstündigem Kochen der Fall ist, so lässt man vollkommen erkalten, um die grösste Menge des durch weitergehende Zersetzung gleichzeitig gebildeten, in kaltem Wasser fast unlöslichen Calciummalonates abzu-

scheiden. Hierauf filtrirt man, leitet Kohlensäure in's Filtrat, kocht, filtrirt abermals und dampft die so erhaltene, klare Lösung zur Krystallisation ein. Auch beim Einengen zersetzt sich noch eine geringe Menge des gebildeten Salzes, wie aus dem Anilingeruch und dem sich abscheidenden malonsauren Kalk wahrzunehmen ist. Man entfernt letzteren und erhält alsdann prachtvolle, etwas bräunlich gefärbte, zu Rosetten vereinigte Nadeln, welche $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie durch Trocknen bei 100° verlieren.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2Ca \cdot 4\frac{1}{2} \text{ ug.}$	Gefunden
H ₂ O 16.98	17.02 pCt.
Ber für das wasserfreie Salz	
CaO 14.14	14.32 pCt.

Die Malonanilsäure, $C_6H_5NHCO---CH_2---COOH$, lässt sich aus ihrem Calciumsalze durch Zusatz der theoretischen Menge Oxalsäure darstellen. Das heisse Filtrat scheidet nach dem Einengen prachtvoll ausgebildete, grosse Krystalle ab, die gewöhnlich gelblich gefärbt sind und durch Umkrystallisiren unter Anwendung von etwas Thierkohle fast farblos erhalten werden. Sie schmelzen bei 132° unter Zersetzung.

Auch aus alkoholischer und ätherischer Lösung schießt die Säure in Krystallen an. Analysen bestätigten die angenommene Zusammensetzung:

Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C 60.33	60.4 pCt.
H 5.03	5.1 >
N 7.8	8.2 >

Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadelchen, die sich am Licht etwas violett färben. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_9H_9NO_3Ag$	Gefunden
Ag 37.7	37.3 pCt.

Den Malonanilsäureäthyläther konnte ich aus diesem Salze mittelst Jodäthyl nicht erhalten. Ich erhitzte im Einschlussrohr auf 100° , schüttelte mit Aether aus, filtrirte vom Jodsilber ab, verdunstete den Aether und fractionirte. Zunächst ging etwas Jodäthyl, dann zwischen $195-216^{\circ}$ einige Tropfen über; hierauf fiel das Thermometer, und es trat Verharzung ein. Durch Ausziehen des Harzes mit Alkohol konnte Nichts krystallisirt erhalten werden. Das zwischen $195-216^{\circ}$ übergegangene Liquidum war bereits nach kurzer Zeit völlig zersetzt; es zeigte deutlichen Geruch nach Essigäther.

Ebenso wenig erhielt ich den erstrebten Körper durch mehrstündiges Kochen von 1 Mol. Aethylmalonat und 1 Mol. Anilin. Es bildete sich Anilid, während ein Theil des Aethers unverändert blieb.

Dimethyldiphenylmalonamid, $\text{CH}_2(\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Während Anilin sowohl auf das Aethylmalonat als auch auf das Amid reagirt, wirkt Monomethylanilin nur auf letzteres unter Bildung des oben genannten Körpers ein. Man kocht das Amid mit einem Ueberschuss von Methylanilin, so lange die Lösung noch klar bleibt und Ammoniak sich in reichlicher Menge entwickelt. Fügt man nach dem Erkalten Salzsäure zu dem Reactionsproduct, so bleibt eine ölige Masse zurück, die nach Zusatz von etwas Wasser erstarrt. Das überschüssige Methylanilin kann man auch ebenso gut durch Auskochen mit Wasser entfernen. Aus wässriger Lösung erhält man sehr schöne, rhombische, tafelartige Krystalle, die etwas gelb gefärbt sind, aus ätherischer Lösung dagegen beim Verdunsten farblose, rhombische Prismen, die bei 109° schmelzen. Auch in Alkohol ist der Körper leicht löslich. Analysen ergaben:

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	72.34	72.51 pCt.
H	6.38	6.75 >
N	9.93	10.38 >

Die Producte, welche durch Einwirkung von Diaminen auf den Aethyläther oder das Amid der Malonsäure entstehen, sind wenig charakteristisch.

Aethylenmalonamid, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$, bildet sich, wenn man Aethyldiamin entweder bei $170-180^\circ$ auf Malonamid wirken lässt, oder es einige Zeit mit der berechneten Menge Aethylmalonat kocht. Im ersten Falle entweicht wiederum Ammoniak, im letzteren bilden sich zwei Schichten, von denen die untere bald erstarrt und obigen Körper darstellt. Da derselbe in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber so gut wie unlöslich ist, so kochte ich ihn damit aus, löste ihn dann in Wasser und fällte ihn mittelst Alkohol wieder aus. Leider hatte ich zu wenig Material, um letztere Operation öfters zu wiederholen; demnach ergab auch eine Analyse nicht völlig genügende Resultate:

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	21.87	23.42 pCt.

Phenylendiamin wirkt in ganz analoger Weise. Man erhält einen amorphen, grauen, in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol

unlöslichen Körper, auf dessen weitere Untersuchung jedoch verzichtet wurde. Die Darstellung der Malonaminsäure habe ich bereits auf verschiedene Weisen versucht, ohne bisher zu Resultaten zu gelangen. Ich beabsichtige demnächst das Chlorid der Aethylmalonsäure darzustellen, welches van't Hoff¹⁾ als eine zwischen 170—200° siedende Flüssigkeit beschreibt, um durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen daraus die Aether der Malonaminsäure u. s. w. zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1572.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Alexejew, W., Ein Versuch zur Theorie der Lösungen	88	Duvillier, E. u. Malbot, H., Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Methylnitrat	44
Birnie, S., Ueber die Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyduls durch Hitze im Stickstoff und im Wasserstoff	43	Flink, G., Ueber die Molekularvolumina von Benzol und Phenol in starrem und flüssigem Zustande	46
Divers, Edward, Ueber die Darstellung von Hydroxylamin aus Salpetersäure	42	Henry, L., Ueber einige Haloidderivate des Aethans	44
Gernez, D., Untersuchungen über die Erstarrungsdauer des überschmolzenen Schwefels	41	Hoogewerff, S., und Dorp, W. A. van, Ueber die vom Lepidin sich ableitenden Farbstoffe	48
Gore, G., Reduktion von Metalllösungen durch Gase	41	Pouchet, A. Gabriel, Untersuchungen über die Ptomaine und analoge Verbindungen	49
—, Eigenthümliche Absorption von Jod durch Aluminium	41	Reboul, Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Aminbasen	45
Guntz, Ueber Natriumfluorid	87	—, E., Ueber ein ungesättigtes sauerstoffhaltiges Monamin, das Oxallyldiäthylamin	45
Johnson, George Stillingfleet, Elektrochemische Versuche am Stickstoff	41	Romburgh, P. van, Ueber die Nichtexistenz des Pentanitrodimethyl-anilins	47
Joly, A., Ueber die Zersetzung, welche die sauren Phosphate der alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser erleiden	42	Wurtz, Ad., Einwirkung der Hitze auf das Aldol und das Paralldol	46
Maben, Thomas, Löslichkeit des Calciumoxyds in Wasser bei verschiedenen Temperaturen	48	Physiologische Chemie.	
Ostwald, W., Studien zur chemischen Dynamik; II. Abhandlung: Ueber die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat	87	Arnts, Hermann, Ueber den Einfluss des Chinins auf Wärmeabgabe und Wärmeproduktion	51
Reicher, L., Th., Ueber die Bildungs-Geschwindigkeit des Maleinsäureanhydrids	38	Engelmann, Th. W., Ueber thierisches Chlorophyll	51
Wroblewski, S., Ueber die Temperatur, welche man mit Hilfe des kochenden Sauerstoffs erhält und über die Erstarrung des Stickstoffs	40	Loew, O., Ueber Eiweiss und Pepton	50
Organische Chemie.		—, Sind Arsenverbindungen Gift für pflanzliches Protoplasma?	51
Arnell, K. E., Ueber α -Monochlor-naphtalinsulfosäure und einige Derivate derselben	47	—, Zur Kenntniss des aktiven Albumins	51
Bladin, J. A., Einwirkung von Cyan auf <i>p</i> - und <i>o</i> -Toluidin	47	Potthast, Johann, Beiträge zur Untersuchung des Einflusses stickstoffhaltiger Nahrung auf den thierischen Stoffwechsel	58
Duvillier, E., Ueber Kreatine und Kreatinine	46	Tereg und Arnold, Das Verhalten der Calciumphosphate im Organismus der Fleischfresser	49
		Wolfers, J., Untersuchungen über den Einfluss einiger stickstofffreier Substanzen, speziell des Alkohols, auf den thierischen Stoffwechsel	52
		Zuntz und Mering, In wiefern beeinflusst Nahrungszufuhr die thierischen Oxydationsprozesse?	51

Analytische Chemie.		Seite	Seite
Boisbaudran, Lecoq de, Die Trennung des Galliums vom Terbium, Ytterbium und Yt	55	Lunge, G., Ueber Titration von schwefliger Säure und deren Salzen	54
Burg, E. A. van der, Untersuchung des in Batavia während der Katastrophe von Krakatau gefallenen Aschenregens	55	—, Ueber die Einwirkung von Natron, Kalk und Magnesia auf die Salze des Ammoniaks und organischer Amine sowie über die Titration von Anilin	54
Ferrari, Prospero, Ueber die Sicherheit der Berthelot-Fleuriere'schen Methode zur Bestimmung des Weinstein und der Weinsäure	56	Maxwell-Lyte, F., Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Gemischen dieser Halogene	58
Göbel, Franz, Untersuchung von essigsaurem Kalk	55	Musset, Franz, Bestimmung der fixen Säuren des Weines	56
Hager, H., Identitätsreaktion auf die Bromide der Alkalimetalle	58	Otto, Robert, Ueber den Nachweis von Kalk und Schwefelsäure in Citronensäure und Weinsäure	54
Jones, Francis, Nachweis von Chlor, Brom und Jod	58	Schulze, E. u. Bosshard, E., Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins, des Glutamins und des Ammoniaks in den Pflanzen	56

Bericht über Patente.

Seite	Seite		
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Condensationsmitteln. (D. P. 26016/1888)	60	Föhr, K. Fr., Extraction von Erzen durch Brom. (D. P. 24989/1888)	58
Böhringer, Alexander, Darstellung von monoalkylirten Hydrobasen. (Engl. P. 6022/1882)	59	Frasch, Hermann, Verfahren und Apparate zur Abscheidung von Salzen durch allmähliche Verdunstung von Salzlösungen. (D. P. 25217/1888)	57
Dangivillé, E. St., Reinigung von fetten Oelen und Fetten. (Engl. P. 6219/1882)	61	Honigmann, Moritz, Verfahren zur Entwicklung gespannten Dampfes durch Absorption des abgehenden Maschinendampfes in Aetznatron oder Aetzkali. (D. P. 24998/1888)	57
Ekman, C. D., Herstellung von Farbstofflösungen aus Farbhölzern und anderen Farbmateriellen. (D. P. 25882/1888)	61	Kühnell, Adolf, Scrubber. (D. P. 25856/1882)	59
—, Espeut, W. B., und Fry, G., Gewinnung von Zucker aus Vegetabilien. (Engl. P. 6149/1882)	61	Seidler, Paul, Apparat zur Entwicklung von Gas, bezw. zur Abstumpfung von sauren Flüssigkeiten. (D. P. 24786/1888)	59
Endemann, H., Fabrikation von Stärkesyrup und Traubenzucker. (Engl. P. 6176/1882)	61	Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α -Naphtholsulfosäuren. (D. P. 26012/1888)	60
Faure, C. A., Behandlung von Alkalisalzen in hoher Temperatur. (Engl. P. 6058/1882)	57	Vorster & Grüneberg, Verfahren zur Befreiung des Leuchtgases und anderer ammoniakhaltiger Gase von Ammoniak unter damit verknüpfter Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak. D. P. 25466/1888)	58
Fehres, Jul., Apparat zur kontinuierlichen Darstellung von Chlorkalk. (D. P. 24702/1888)	57	Berichtigungen	62

Sitzung vom 28. Januar 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Ferd. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1884.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Th. Rosenthal, { Leipzig;
L. Scholvien, {
Professor Pietro Albertoni, Genua;
William Johnston Saint, { München;
Georg Leser, {
Dr. M. Barth, Helmstedt;
Dr. Karl Kügler, Strassburg i./E.;
E. Ruhlmann, St. Denis près Paris;
Dr. Emil Scherks, Strassburg i./E.;
Dr. A. Drewes, { Genf;
Robert Schmidlin, {
Dr. Hermann Bödecker, Höchst a./M.;
Robt. J. Gow, Manchester;
Clement W. Andrews, Boston;
Director Max Lieber, Rosslau a./E.;
W. Stortenbeker, { Gravenhagen;
E. A. Klobbie, {
S. van Dissel, Leiden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die
Herren:

J. Sperber, stud. phys., Oberstrass — Unterer Palmenhof,
Zürich (durch F. Tiemann und H. Vehrings);
Adolf Görz, Hütteningenieur, Adlerstr. 10, Berlin C. (durch
H. Finzelberg und R. Finkener);

- Hugo v. Loden, stud. chem., Lochnerstr. 5, Aachen (durch A. Michaelis und W. Lacoste);
 James Hulme, Chemical Laboratory Owens College, Manchester (durch L. Claissen und Watson Smith);
 Godfrey Lowell Cabot, 3 Pestalozzistr., Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);
 Dr. Peter Friedr. Müller, Uerdingen a/Rh. (durch H. Tillmanns und Ed. ter Meer);
 Wilhelm Muthmann, Marsstr. 2, II, München (durch G. Hans Niedmann, Heustr. 20a, Krüss und Cl. Zimmermann);
 Georg Rohde, Schellingstr. 43, I, München (durch G. Hans Niedmann, Heustr. 20a, Krüss und Cl. Zimmermann);
 Paul Simons, Briennerstr. 32, O, München (durch G. Hans Niedmann, Heustr. 20a, Krüss und Cl. Zimmermann);
 Hugo Jaekel, cand. chem., Niederdorfstr. 81, Zürich (durch V. Meyer und F. P. Treadwell);
 Heinrich Baum, Adresse A. S. 6, Mannheim (durch E. Nölting und O. N. Witt);
 Arthur G. Green, University College, London (durch R. T. Plimpton und Al. Williamson);
 Josef Klaudi, Wien (durch E. Meissl und N. v. Lorenz);
 Henry Trimble, Professor, Philadelphia (durch J. Maisch und S. P. Sadtler);
 St. von Kostanecki, Artilleriestr. 26, Berlin (durch P. Jacobson und H. Römer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

477. von Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Bonn 1884.
 478. Meyer, Arthur. Handbuch der qualitativen, chemischen Analyse anorganischer und organischer Substanzen, nebst Anleitung zur volumetrischen Analyse. Berlin 1884.
 1553. Aschan, Ossian. Om sulfokarbamidens inverkan på amidosyror. Akademisk afhandling. Helsingfors 1884.
 1543. Frankland, Percy F. The illuminating power of ethylene when burnt with non-luminous combustible gases. Sep.-Abdr.
 1544. Gibbs, Wolcott. Researches on the complex inorganic acids (6). — On complex inorganic acids. — On osmyl-ditetramin. Sep.-Abdr.
 1545. Pröpper, Max. Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und dessen Chlorsubstitutionsprodukte. Inaug.-Diss. (Leipzig). Giessen 1883.
 1546. Schueler, Georg. Ueber einige Derivate des Anthracens. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1883.

1547. Sell, Eugen. Nahrungsmittel-Chemiker und Nahrungsmittel-Chemie. Vortrag. Sep.-Abdr.
1548. Wallach, Moritz. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Aldehyde zweiwerthiger Alkohole und Phenole bei Gegenwart von Natriumamalgam. Inaug.-Diss. Marburg 1883.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 26. Januar 1884.

Anwesend die Herren: C. Liebermann, A. Bannow, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, C. A. Martius, A. Pinner, Eug. Sell, F. Tiemann und H. Wichelhaus.

1. Zum Redacteur wird Herr F. Tiemann wiedergewählt.
2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.
3. Für den Gehülfen der Redaction werden 2250 Mark, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 Mark und für den Gehülfen des Secretariats 500 Mark bewilligt.
4. Für Herstellung des Registers des Jahrgangs 1883 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.
5. Der Vorstand genehmigt nachträglich die auf Befürwortung der Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft vom Secretariat angeordnete Erhöhung der Auflage der Berichte auf 3400 Exemplare an Stelle der in der Vorstands-Sitzung vom 21. December 1883 beschlossenen 3300 Exemplare.

Der Vorsitzende:
i. V.
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

30. G. L. Ciamician und P. Silber: Ueber einen blauen Farbstoff aus Pyrrol.

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Victor Meyer entdeckte Bildung eines blauen Farbstoffes aus Isatin und Thiophen, und das analoge Verhalten der Brenzschleimsäure haben uns vor einigen Monaten auf den Gedanken gebracht, zu versuchen, ob auch Pyrrol einer ähnlichen Reaktion fähig wäre.

Wir konnten jedoch bis jetzt die Untersuchung zu keinem Abschlusse bringen, weil die Analysen des gebildeten Farbstoffes Resultate lieferten, die nicht der Indopheninbildung aus Thiophen und Isatin gemäss der Gleichung



entsprachen, sondern vielmehr einer Formel nahe kamen, die durch den Zusammentritt von einem Doppelmolekül Isatin mit 2 Mol. Pyrrol, unter Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden, gedacht werden kann:



Die Mittheilung V. Meyer's, die in dem heute uns zugegangenen 18. Hefte (pg. 2974) dieser Berichte enthalten ist, hat uns bestimmt unsere noch unvollständigen Versuche zu veröffentlichen.

Wenn man Pyrrol mit einer wässrigen Isatinlösung, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht, wie V. Meyer angiebt, ein blauer Farbstoff; da jedoch auch verdünnte Mineralsäuren auf das Pyrrol unter Zersetzung einwirken könnten, so haben wir es vorgezogen, dieselben ganz zu vermeiden und statt der Schwefelsäure Eisessig anzuwenden. — Wir lösten 2 Theile Isatin in 50 Theilen Eisessig in der Wärme und gaben zu der siedenden Lösung 1 Theil Pyrrol hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelblau und wurde in viel Wasser gegossen. Um den gebildeten Farbstoff aus dieser Lösung abzuscheiden, wird dieselbe nahezu mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der sich als feines Pulver abscheidende dunkelblaue Körper abfiltrirt. Der Niederschlag wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe in siedendem Eisessig gelöst und die Lösung so weit vorsichtig ab-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1478.

gedunstet, bis sich der Farbstoff abzuscheiden begann. Man erhält so nach dem Trocknen ein schwarzes, beim Reiben metallglänzendes Pulver, welches nun aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es ist in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich, wobei eine geringe Menge eines sowohl in Alkohol als in Eisessig unlöslichen schwarzen Pulvers zurückbleibt. Die alkoholische Lösung entsprechend eingeengt, läßt beim Erkalten ein feines dunkelblaues Pulver fallen, welches unter dem Mikroskop krystallinische Struktur erkennen läßt.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen; die mit I. und II. bezeichneten Analysen sind mit der nur aus Eisessig umkrystallisirten Substanz ausgeführt worden:

	I.	II.	III.	Ber. für $C_{24}H_{18}N_4O_3$
C	69.44	70.61	70.59	70.24
H	4.29	4.24	4.72	4.39

Der so erhaltene Farbstoff ist in Eisessig, Phenol, siedendem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löslich, die schwefelsaure Lösung wird jedoch nach einigen Stunden missfarbig und setzt ein schwarzes Pulver ab; in Aether ist derselbe unlöslich. Die essigsäure Lösung wird von Zinkstaub entfärbt.

Wir halten, wie wir das schon im Anfang hervorgehoben haben, die obige Formel noch nicht für erwiesen, und sind eben im Begriffe, weitere Versuche zur Feststellung derselben auszuführen.

Rom, Istituto Chimico. 19. Januar 1884.

31. H. Kiliani und S. Kleemann: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben in jüngster Zeit die Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Gluconsäure studirt und hierbei das Resultat erhalten, dass die Gluconsäure in normales Caprolacton verwandelt wird, wenn man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor am Rückflusskühler kocht. Eine gleichzeitige Bildung von Capronsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Erhitzt man dagegen das Caprolacton mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre auf 200° , so geht es wenigstens theilweise in Capronsäure über.

Ausführliche Mittheilung behalten wir uns vor.

München, Ende December 1883.

32. C. Böttinger: **Beziehung zwischen Benzol und Pyridin.**
(KINGEGANGEN AM 24. JANUAR; MITGETHEILT IN DER SITZUNG VON HRN. A. PINNOR.)

Die Aehnlichkeit des Verlaufs in den Condensationen der Brenztraubensäure zu Uvitinsäure, der 1, 3, 5. Methylbenzoldicarbonsäure und zu Uvitoninsäure, einer Methylpyridindicarbonsäure, zeigt sich in folgender Thatsache, welche eine Ableitung der von mir über diesen Vorgang, Ann. Chem. 208. Bandes, S. 122, gegebenen Erklärung ist.

Wie ich im letzten Hefte dieser Berichte mittheilte, gewinnt man, wenn die wässrige Lösung der Uvitaminsäure mit Brom geschüttelt wird, Ameisensäure, Kohlensäure und bromhaltige Abkömmlinge des Aldehyds. Ganz dieselben Körper, nämlich Ameisensäure, Kohlensäure, Bromoform, Bromal, wahrscheinlich Dibromaldehyd, liefert aber auch die Uvitonsäure, wenn ihre wässrige Lösung mit der genügenden Menge Brom geschüttelt wird.

Diese gleichartigen Spaltungsprodukte der Uvitaminsäure und der Uvitonsäure deuten einen gleichartigen Bau dieser beiden Säuren an, der dem des Chinhydrons, resp. Pyrogallochinons, ähnlich ist, zeigen aber zugleich, dass dieselben die copulirten Moleküle der Milchsäure und der Brenztraubensäure enthalten, denn es würde die Combination Ameisensäure und Bromal zu Tribrommilchsäure, die Combination Kohlensäure und Bromal zu Tribrombrenztraubensäure führen.

Ich glaubte die angegebenen Thatsachen der Gesellschaft nicht vorenthalten zu sollen, weil sie die Ansichten über die Struktur des Benzols und des Pyridins ¹⁾ zu stützen scheinen.

Worms a./R., den 23. Januar 1884.

¹⁾ Den Nachweis Kekulé's (Ann. Chem. Bd. 221), dass die Carboxyarttronsäure, welche ich für ein gemischtes Anhydrid der Oxalsäure und Glyoxylsäure gehalten hatte, Dioxymeinsäure (diese Berichte XVI, 2985) ist, werde ich durch Oxydation der von mir gewonnenen Methylarttronsäure (diese Berichte XIV, 148) zu ergänzen suchen, da ich kaum glaube, dass Hr. Brédet in Strassburg die von mir durch meinen Freund Schulz 1881 vorgeschlagenen Versuche ausgeführt hat. Schon jetzt möchte ich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, methylarttronsauren Aethyläther durch Erhitzen von methylarttronsaurem Baryum und alkoholischem Jodäthyl zu gewinnen. Bei 150° erfolgt zwar rapide Umsetzung und Bildung von Jodbaryum, es tritt aber auch massenhaft freie Kohlensäure auf. Das methylarttronsaure Baryum bereitet man am besten nach folgender Angabe. 10 g Brenztraubensäure lässt man allmählich zu fein gepulvertem Cyankalium fließen, während ständig umgerührt wird, fügt hernach 12 cem concentrirte Salzsäure zu, spült das Ganze in eine Kochflasche, in welcher sich eine heisse wässrige Lösung von 20 g Baryhydrat in 250 cem Wasser befindet und kocht, ohne dass man sich um den sofort ausfallenden Niederschlag kümmert, 2 Stunden am Rückflusskühler. Das hernach abzufiltrierende, krystallinische, weisse Salz wiegt nach dem Trocknen bei 100° nahezu 16 g und enthält nur wenig kohlen-saures Baryum beigemischt.

33. Walther Hempel: Ueber den Einfluss, welchen die chemische Natur und der Druck der Gase auf die Elektrizitätsentwicklung der Influenzmaschine hat.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Erzeugung von Elektrizität mit hoher Spannung bieten die Influenzmaschinen, in der Form wie dieselben von Töpler angegeben worden sind, ein ganz ausgezeichnetes Mittel. Bei der Handhabung derselben entwickelt sich aus der umgebenden Luft in der Maschine selbst massenhaft Ozon, welches die Ursache wird, für die unverhältnissmässig schnelle Zerstörung der Belege und der isolirenden Lackschichten. Die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Maschine von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft bedingt, dass dieselbe im chemischen Laboratorium, was nebenbei von den verschiedensten Dämpfen erfüllt ist, leicht ihren Dienst versagt. Diese Umstände führten mich auf den Gedanken, allen diesen Uebelständen dadurch vollkommen abzuhelfen, dass ich dieselbe in einer absolut trockenen Atmosphäre von solchen Gasen sich bewegen liess, aus welchen überhaupt kein Ozon gebildet werden kann.

Die Maschine wurde zu diesem Zweck in der Weise umgeändert, dass die Achse derselben nicht horizontal, sondern vertical zu stehen kam. Die Achse wurde luftdicht durch einen eisernen Teller geführt, auf welchem mittelst passender Schrauben und einem Gummiring eine Glasglocke luftdicht aufgepasst werden konnte.

Um nicht unnöthiger Weise grosse Quantitäten von Gas für die Versuche entwickeln zu müssen, wurde aller todter Raum der Glocke mit Paraffin ausgegossen, so dass eben nur Platz für die laufenden Scheiben blieb. Die Quantitäten der entwickelten Elektrizität wurden in der Weise gemessen, dass man zählte, wieviel Entladungen bei gleicher Tourenzahl der Maschine und gleichem Abstand der in Luft befindlichen Polkugeln eine Leydener Flasche gab. Hierbei zeigte sich nun, dass bei der Benutzung von Wasserstoff die Sauger der Maschine nicht mehr leuchteten, was in allen anderen Gasen in sehr starker Weise erfolgte.

Die Maschine gab mit Wasserstoff bei 850 Umdrehungen in der Minute 9 Entladungen, während sie sich in Luft bei 850 Umdrehungen 45 Mal entlud.

In Kohlensäure gab sie bei 850 Umdrehungen im Mittel 47 Entladungen, gleichzeitig wurde ein Theil der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Ozon zerlegt.

Die Maschine gab ferner bei 400 Umdrehungen pro Minute, beim Laufen in Luft von gewöhnlichem Druck 15 Entladungen, hingegen unter einer Atmosphäre Ueberdruck 32. Bei einer Verminderung des Druckes um $\frac{1}{2}$ Atmosphäre unter dem gewöhnlichen Druck konnte die Leydnerflasche überhaupt nicht mehr geladen werden.

Für noch höheren Druck war der Apparat zur Zeit noch nicht fest genug construirt.

Ein Versuch grössere Quantitäten von Elektrizität zu erhalten dadurch, dass man die Maschine unter Petroleum laufen liess, was ein ausgezeichneter Nichtleiter für Elektrizität ist, schlug fehl. Möglich, dass unter Anwendung von schleifenden Federn, an Stelle der saugenden Spitzen der Influenzmaschine ein Erfolg erzielt werden könnte, da es wohl denkbar ist, dass das Petroleum so gut isolirt, dass die Spitzen nicht mehr im Stande sind die Elektrizität zu übertragen.

Diese Versuche zeigen, dass bei gewöhnlichem Druck der Wasserstoff, wie wegen seines Metallcharakters vorauszusehen war, sich ganz anders verhält als die anderen Gase, dass hingegen das spezifische Gewicht der verschiedenen Gase einen sehr geringen Einfluss hat.

Aus der enormen Vermehrung der entwickelten Elektrizität auf über das Doppelte durch die Drucksteigerung um eine Atmosphäre, ergibt sich ein ganz neues Princip für die Construction der Influenzmaschinen.

Es bleibt zu untersuchen, ob die Vermehrung der Elektrizitätsmenge proportional dem Druck fortgeht, oder ob bei einer gewissen grösseren Drucksteigerung wieder eine Verminderung eintritt.

Letzteres wäre leicht denkbar, da der höhere Druck einerseits wegen des grösseren Widerstandes der dichteren Gase eine grössere Anhäufung der Elektrizität auf den Scheiben gestattet, andererseits aber die Aufsaugung der Elektrizität schwieriger erfolgen muss.

Ueber die Detailausführung einer für Laboratorien zur Erzeugung von Funken, zum Zwecke der Explosion von Gasen und zur Herstellung von Ozon, geeigneten Maschine, sowie über die Resultate von Versuchen unter hohem Drucke, werde ich später in Wiedemann's Annalen berichten.

84. A. Ladenburg: Ueber das Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren habe ich zur Begründung des verschiedenen Verhaltens von Orthoverbindungen ihren Isomeren gegenüber u. A. die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine studirt und dabei zeigen können, dass auch hier die Reaktion bei den Orthodiaminen anders verläuft als bei den Metadaminen, so dass die erstere als eine innere Condensation aufgefasst werden kann ¹⁾. Ich konnte nämlich damals nachweisen, dass sowohl das Orthophenylendiamin als auch das Orthotoluyldiamin, $(\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\overset{2}{\text{NH}_2})$, in Körper von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ beziehungsweise $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ übergehen, welche ich Amidoazophenylen und Amidoazotoluylen genannt habe und für welche neuerdings die Namen Azimidobenzol und Azimidotoluol in Vorschlag gebracht wurden ²⁾. Dagegen war schon aus früheren Untersuchungen von Caro und Griess ³⁾ bekannt, dass das Metaphenylendiamin durch salpetrige Säure als Hauptprodukt das Phenylbraun, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$, liefert, und ich habe damals zwei analog zusammengesetzte Körper aus *m*-Toluyldiamin, $(\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2\overset{2}{\text{NH}_2})$, und dessen Nitroderivat erhalten. Der charakteristische Unterschied im Verhalten der isomeren Verbindungen, der damals schon von mir betont wurde, besteht darin, dass bei den Orthoderivaten nur je 1 Molekül in Reaktion tritt, während bei den Metaderivaten das Reaktionsprodukt erst von 2 Molekülen des Diamins ableitbar ist.

Ich habe weiter damals mitgeteilt, dass die erste der dem Typus der Azimidverbindungen zugehörenden Substanzen von A. W. Hofmann ⁴⁾ aus Nitrophenylendiamin dargestellt worden sei. Ich habe aber nicht den Nachweis geführt, dass auch diese hier in Reaktion getretene Verbindung die beiden Amidogruppen in Orthostellung enthalte, es schien mir selbstverständlich. Dabei hatte ich aber übersehen, dass nach Versuchen von Biedermann und Ledoux ⁵⁾ der in Rede stehende Körper identisch sein sollte mit Nitroparaphenylendiamin, welches von diesen aus Paraphenylendiamin dargestellt worden war.

¹⁾ Diese Berichte IX, 219, 1524.

²⁾ Griess, diese Berichte XV, 1878.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

⁵⁾ Diese Berichte VII, 1531.

Mit der Abfassung eines Artikels über Condensation für das von mir herausgegebene Handwörterbuch beschäftigt, fand ich diesen Widerspruch und habe einige, im Folgenden mitgetheilte, Versuche angestellt, ihn zu beseitigen.

Paraphenylendiamin wurde in die Diacetverbindung verwandelt und diese nitriert. Dabei wurde in folgender Weise verfahren. 1 Theil des sehr fein gepulverten Diacetdiamins wurde in sehr kleinen Mengen und langsam in 2.5 Theilen Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht, die mit dem 10fachen Gewicht Eisessig verdünnt war, eingetragen. Unter schwacher Gelbfärbung geht Alles in Lösung. Diese wird mit etwa dem doppelten Volum Wasser verdünnt und der grösste Theil der Säure durch Ammoniak abgestumpft, wodurch das Mononitroderivat in gelben Nadeln ausfällt. Dieselben wurden abgesaugt und aus warmem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so eine sehr gute Ausbeute von goldgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 186° gefunden wurde. Biedermann und Ledoux geben 184° an.

Durch gelindes Erwärmen dieser Substanz mit verdünnter Natronlauge soll nun das von Gottlieb¹⁾ entdeckte Nitrophenylendiamin entstehen, eine Angabe, die ich aber durchaus nicht bestätigen konnte. Man erhält freilich durch solche Behandlung des oben beschriebenen Nitrodiacet-*p*-phenylendiamins sehr leicht einen in tiefrothen Nadeln krystallisirenden Körper, der allerdings im Aeussern eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit dem Nitrophenylendiamin von Gottlieb, aber damit weder identisch noch isomer ist.

Dieses war zum Vergleich auch dargestellt worden und zwar aus Dinitracetanilid, welches durch Kali in Dinitranilin und dann durch Schwefelammonium in Nitrophenylendiamin verwandelt wurde. Dabei konnte ich Rudnew's Angaben²⁾ durchaus bestätigen, nur fand ich es zur Nitrierung besser, auf 1 Theil Acetanilid je 6 Theile Salpetersäure und Schwefelsäure zu verwenden, statt 5 Theile Salpetersäure und 4 Theile Schwefelsäure. Die Bildung der Mononitroverbindung völlig zu vermeiden, gelingt übrigens auch auf diese Weise nicht.

Während nun das so dargestellte Nitrophenylendiamin bei 195° schmilzt und eine Base ist, die sich momentan in verdünnten Säuren löst, schmilzt der oben erwähnte, aus Paraphenylendiamin erhaltene Körper bei 186° und löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure erst beim Erwärmen auf, dann allerdings auch unter Salzbildung. Die beiden Verbindungen sind aber auch nicht gleich zusammengesetzt, da der durch Zerlegung des Nitrodiacet-*p*-phe-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 17.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 202.

nylendiamins gewonnene Körper ein Nitromonacetparaphenyldiamin ist, wie folgende Analysen beweisen.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3NO_2NH_2NH \cdot C_2H_3O$
C	49.62	49.84	49.23 pCt.
H	4.95	4.80	4.61 »
N	21.29	—	21.5 »

Das diesem entsprechende Nitroparaphenyldiamin lässt sich daraus oder auch direkt aus der Nitrodiacetverbindung darstellen, wenn man mit concentrirter Salzsäure etwa 15 Minuten kocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitroparaphenyldiamin in dunkeln Nadeln aus, welche zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält so fast schwarze Nadeln mit stark grünem Glanz von dem Schmelzpunkt 137° . Diese Verbindung ist ebenso wie das isomere, bereits bekannte Nitrophenyldiamin eine Base, die sich leicht in verdünnten Säuren löst und schöne, wohl charakterisirte Salze bildet. Durch Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde die Zusammensetzung des Körpers controlirt:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3NO_2(NH_2)_2$
N	27.41	27.45 pCt.

Wird derselbe in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, so fällt schon in der Kälte ein braunes, amorphes Pulver aus, das nichts gemein hat mit dem aus dem isomeren Nitrophenyldiamin dargestellten Körper.

Ich habe übrigens dieses Derivat des Nitroparaphenyldiamins nicht näher untersucht, da es mir wichtiger und genügend erschien, wenn ich den ganz ähnlich aussehenden, aus Paraphenyldiamin durch salpetrige Säure entstehenden Körper isolirte und analysirte.

Eine Lösung von salzsaurem *p*-Phenyldiamin wird durch Zusatz von Kaliumnitrit nur wenig verändert und erst bei längerem Stehen tritt Abscheidung eines braunen Pulvers und schwache Gasentwicklung ein. Durch Erwärmen oder besser Kochen kann die Zersetzung, die dann unter starker Gasentwicklung und Bildung von Chinon verläuft, sehr beschleunigt werden. Das ausgeschiedene braune Pulver erwies sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Es wurde zunächst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und dann analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$
C	62.93	62.07 pCt.
H	5.41	5.17 »
N	11.24	12.96 »

Die Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit der von der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_3$ geforderten ist allerdings nur eine sehr angenäherte, was wohl darin seinen Grund hat, dass neben dem Hauptprodukt noch eine an Kohlenstoff und Stickstoff reichere Verbindung entstanden ist.

Immerhin zeigt die Natur des gebildeten Körpers und seine Analyse, dass in der Parareihe so wenig wie in der Metareihe die Reaktion als innere Condensation aufgefasst werden kann, sondern dass auch hier mindestens 2 Moleküle des Diamins bei der Bildung des entstehenden Produktes betheiligt sind.

Schliesslich bleibt mir noch ein Wort über die Constitution des Gottlieb'schen Nitrophenylendiamins zu sagen übrig. Schon sein Verhalten gegen salpetrige Säure berechtigt, die beiden Amidgruppen in Orthostellung anzunehmen, daher hatte ich erwartet, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Aethenylverbindung entstehen zu sehen. Dem ist aber nicht so. Es bildet sich eine Diacetverbindung, die in farblosen Nadeln aus Eisessig krystallisirt, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 227° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3NO_2(NHC_2H_3O)_2$
C	50.9	50.63 pCt.
H	4.63	4.64 „

Der Versuch, daraus durch trockne Destillation die Aethenylverbindung zu gewinnen, misslang, da Verkohlung eintrat.

Nun entsteht aber dieses Nitrophenylendiamin aus einem Dinitranilin, welches die beiden Nitrogruppen in Metastellung enthält¹⁾ und dessen eine Nitrogruppe zu der Amidogruppe in Parastellung ist, da es von Körner²⁾ aus Parajodnitrobenzol gewonnen wurde. Dieses Dinitranilin hat daher die ihm längst zugeschriebene Constitution

$C_6H_3NH_2NO_2NO_2$. Das Nitrophenylendiamin entsteht daraus durch Reduktion der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe und ist

$C_6H_3NH_2NH_2NO_2$. Das zweite von demselben Dinitranilin ableitbare Nitrophenylendiamin ist das davon verschiedene und hier beschriebene

Nitroparaphenylendiamin, $C_6H_3NH_2NO_2NH_2$.

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung meines Assistenten Hrn. Stöhr zu erfreuen, dem ich hiermit bestens danke.

¹⁾ Rudnew, l. c.

²⁾ Jahresber. 1875, 322.

35. A. Ladenburg und C. F. Roth: Ueber das Hyoscin.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Hyoscin, welches der Eine von uns¹⁾ aus den bei der Hyoscyaminbereitung bleibenden Rückständen isolirt hat, wird durch Alkalien oder Baryt in Tropasäure und eine dem Tropin isomere Base, das Pseudotropin, gespalten. In der folgenden Notiz sind einige Nachträge zur weiteren Charakterisirung dieser Spaltungsprodukte, namentlich des Pseudotropins, das wir in größerer Menge aus reinen Hyoscin-salzen dargestellt haben, enthalten.

Der Siedepunkt des Pseudotropins wurde ebenso wie früher zu 241—243° gefunden. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 106°. (Tropin schmilzt bei 62°.) Es krystallisirt in Rhomboëdern, während Tropin dem rhombischen System angehört. Es ist weniger hygroskopisch als Tropin und löst sich wie dieses sehr leicht in Wasser, leicht in Chloroform und ziemlich schwer in Aether. Sein Goldsalz, das schon früher beschrieben wurde, schmilzt bei 198°.

Ein Versuch, aus Pseudotropin und Tropasäure in salzsaurer Lösung Hyoscin zu regeneriren, blieb erfolglos, ebenso wie ein früher schon mitgetheiltes (l. c.).

Dagegen wurde es leicht, den letzten entscheidenden Beweis für die Identität des sauren Spaltungsproduktes des Hyoscins mit Tropasäure zu führen. Durch Einwirkung desselben auf Tropin bei Gegenwart von Salzsäure wurde in der That Atropin gebildet, dessen Goldsalz den Schmelzpunkt 133° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3 AuCl_4H$
Au	31.51	31.39 pCt.

Aus dem Pseudotropin eine dem Tropidin isomere Base darzustellen, gelang weder mit Hülfe von Salzsäure noch von Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässrige Pseudotropinlösung bei 100° entsteht leicht das Pseudotropinmethyljodür, welches aus Wasser in rhomboëdrischen, farblosen Krystallen erhalten wird, die bei Gegenwart von Jod leicht in ein Perjodid übergehen. Die Analyse dieses in Wasser leicht löslichen Körpers ergab 42.03 pCt. Jod, während die Formel $C_9H_{15}NCH_3J$ 42.19 pCt. verlangt.

Dieses Jodür wurde durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber in ein Chlorür umgewandelt und dieses mit Platinchlorid versetzt. Dadurch fiel das Platindoppelsalz in schönen, rothgelben, glänzenden Blättchen aus, welche bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen lieferte:

¹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. 206, p. 299 und diese Berichte XIV, 1870.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{18}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	26.66	27.04 pCt.
C	29.86	30.05 „
H	4.66	5.00 „

Die Untersuchung der aus dem Jodür durch Silberoxyd entstehenden Base konnte leider durch Mangel an dem kostbaren Material nicht zu Ende geführt werden.

36. A. Ladenburg und C. F. Roth: Ueber das Belladonin.
(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Belladonin ist ein bisher kaum bekanntes Alkaloid, welches von Hübschmann¹⁾ zuerst als ein besonderer Körper angesehen wurde, ohne dass er irgend welche charakteristische Eigenschaften dafür hätte angeben können. Später hat sich Kraut²⁾ damit beschäftigt und giebt an, dass es ein durch Kochen mit Baryt nicht zerlegbares Alkaloid sei, dessen Zusammensetzung er aus dem Platinsalz zu ermitteln suchte. Die von ihm zuerst gegebene Formel ist $C_{18}H_{23}NO_4$.

Später giebt er die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ und hält es für eine dem Hyoseyamin identische oder isomere Base. Er hat allerdings damals weitere Untersuchung über den Körper in Aussicht gestellt. Da aber bis jetzt, nach etwa 4 Jahren, keine solche erschienen ist, so haben wir nicht geglaubt, uns der direkten Aufforderung des Hrn. Gehe in Dresden, eine Aufklärung der Natur dieser Base zu versuchen, entziehen zu sollen.

Von Hrn. Gehe wurde uns das Material zu dieser Untersuchung in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt. Es bestand in einer braunen, zähen, halbfesten Masse, welche aus den Laugen des Atropinsulfats gewonnen worden war.

Wir überzeugten uns zunächst von der Identität dieses Produkts mit der Kraut'schen Base. Auch dieses Belladonin wurde durch Erwärmen mit Baryt nur sehr wenig angegriffen, während es durch Kochen mit Alkalien vollständig in Lösung geht.

Wir haben uns vorläufig begnügt, diese entstehenden Spaltungsprodukte zu untersuchen und werden über das Belladonin selbst erst in einer späteren Mittheilung berichten.

¹⁾ Schweiz. Zeitschr. Pharm. 1858, p. 128.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, p. 236 und diese Berichte XIII, p. 165.

Der alkalischen Lösung wurde die gebildete Base sowohl mit Aether, als auch und zwar leichter durch Chloroform entzogen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde der Rückstand fraktionirt und so wesentlich in 2 Theile getrennt, von denen der eine bei 229° siedet und jedenfalls Tropin ist, der andere aber bei etwa 242° siedet.

Auch diese höher siedende Fraktion erstarrt rasch krystallinisch und ist eine starke Base, die im Aeussern an das Pseudotropin erinnert, damit aber nicht identisch ist.

Zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung wurde sie in das Platindoppelsalz verwandelt. Dieses ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen, rothen, quadratischen Prismen. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden	
	I.	II.
C	26.6	26.55 pCt.
H	4.4	4.7 >
Pt	26.77	26.62 >

Für die Formel $(C_8H_{15}NO_2HCl)_2PtCl_4$ berechnen sich aber folgende Werthe:

C	26.57 pCt.
H	4.43 >
Pt	26.89 > ,

so dass nicht bezweifelt werden kann, dass wenigstens der Zusammensetzung nach hier das Salz eines Oxytropins vorliegt.

Die Untersuchung der bei der Zerlegung des Belladonins entstandenen Säuren ergab nur Tropasäure und deren Derivate Atropasäure und Isatropasäure.

Es ist daher wahrscheinlich, dass in dem zur Untersuchung übergebenen Produkt ein Gemenge vorliege von Atropin mit Oxyatropin, $C_{17}H_{23}NO_4$, welches letztere durch Alkalien in Oxytropin und Tropasäure gespalten werde.

Weitere Untersuchungen, die wir uns vorbehalten, werden lehren, ob diese vorläufigen Anschauungen gerechtfertigt sind.

37. A. Ladenburg: Ueber Piperäthylalkinbromür.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird das Bromhydrat des Piperäthylalkins, welches durch Verdunsten seiner neutralen wässrigen Lösung im Exsiccator in grossen farblosen und zerfliesslichen Krystallen gewonnen wird, nach dem Trocknen bei 100°, mit 1 Molekül Brom je 6 Stunden zunächst auf 100° und dann auf 120° erhitzt, so verschwindet das Brom vollständig. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Bromwasserstoff und der meist zähe aber leicht krystallinisch erstarrende Röhreninhalt löst sich leicht in Wasser. Er wurde mit Wasser mehrfach zur Verjagung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure abgedampft, und der bleibende krystallinische Rückstand nach dem Pressen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. So wurden farblose, glänzende und dünne Prismen erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_{13}NBr_2$ entsprechen.

	Gefunden		Berechnet
C	31.2	31.3	31.06 pCt.
H	4.9	4.82	4.8 »
Br	59.3	—	58.96 »

Der Körper, den ich Piperäthylalkinbromür nenne, ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in kaltem Wasser leichter und sehr leicht in heissem Wasser löslich. Er entspricht in seiner Zusammensetzung nicht dem Piperäthylalkinjodür, welches nach der Formel $C_7H_{15}NJ_2$ zusammengesetzt ist. (Die früher noch als möglich aufgestellte Formel $C_7H_{17}NJ_2$ halte ich jetzt für sehr unwahrscheinlich.) Doch steht er in seinem Verhalten dem Jodür nahe, insofern er als das Bromhydrat einer bromhaltigen Base und zwar von Bromvinylpiperidin. $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_2H_2Br \end{matrix} \right\} N$ angesehen werden kann. Seine Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:



Wird das Bromhydrat mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, so bildet sich Bromsilber und in Lösung bleibt das Chlorhydrat des Bromvinylpiperidin. Dieses wird durch Abdampfen der wässrigen Lösung in farblosen Krystallen erhalten. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NBrCl$
C	36.7	37.15 pCt.
H	5.9	5.74 »

Dieses Chlorhydrat liefert ein lösliches in orangefarbenen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}NBrCl)_2PtCl_4$
Pt	24.38	24.89 pCt.

Das entsprechende Goldsalz ist schwer löslich, schmilzt in heissem Wasser und wird beim Umkrystallisiren daraus in hübschen Nadeln gewonnen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NBrClAuCl_3$
Au	36.38	37.13 pCt.

Bei der Behandlung des Piperäthylalkinbromürs mit Silberoxyd wird der gesammte Bromgehalt entzogen, doch entstehen dabei verschiedene Körper, deren Trennung mir trotz vielfacher Versuche nicht gelang.

Wird das Bromür in Wasser suspendirt mit 1 proc. Natriumamalgam behandelt, so löst es sich rasch auf, während das Amalgam, ohne wesentliche Wasserstoffentwicklung, zerlegt wird. Nach längerer Zeit und nach Zusatz eines grossen Ueberschusses des Amalgams ward die Flüssigkeit abgossen und der Destillation unterworfen. Zunächst geht mit dem Wasser eine darin schwer lösliche Base über, während später eine klare, stark alkalische Flüssigkeit destillirt, die sich beim Erwärmen trübt.

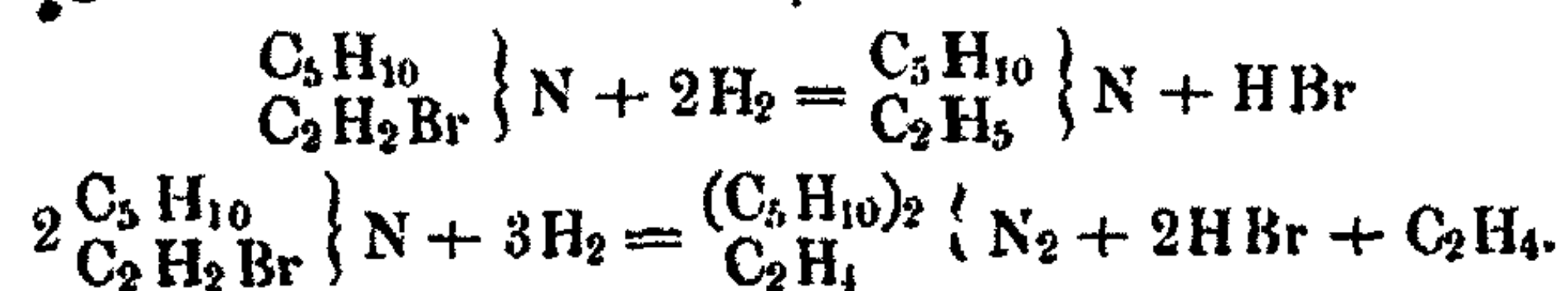
Beide Fraktionen wurden in Platinsalze verwandelt, wodurch zwei verschiedene Salze gewonnen wurden. Ein in Wasser leicht lösliches, prachtvoll krystallisirendes Doppelsalz, das namentlich aus den ersten Fraktionen entsteht und Aethylpiperidinplatin ist.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{15}N)_2PtCl_6H_2$
Pt	30.3	30.62 pCt.

Aus der späteren Fraktion wurde dagegen hauptsächlich ein schwer lösliches, sofort niederfallendes Platinsalz erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren schöne Blätter bildet. Dasselbe wird auch aus den zuerst übergelassenen Flüssigkeiten, aber nur in geringer Menge isolirt. Es ist Aethylendipiperidylaminplatin:

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.95	32.14 pCt.

Die Entstehung der beiden Basen wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:



38. A. Ladenburg: Synthese des Piperidins.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während einerseits durch die Untersuchungen von Hofmann, Königs und Schotten die Umwandlung von Piperidin in Pyridin ausgeführt worden ist, hat andererseits Königs¹⁾ versucht, das Piperidin aus Pyridin herzustellen. Durch die kurze Veröffentlichung, die er darüber gemacht hat, ist ein solcher Uebergang als sehr wahrscheinlich anzusehen, eine volle Beweiskraft kann man aber seinen Versuchen nicht zugestehen, da es ihm nicht möglich war, genügendes Material für eine Analyse zu gewinnen.

Nachdem mir nun meine synthetische Methode gestattet hatte, eine Reihe von Homologen des Pyridins zu gewinnen, die ich demnächst beschreiben werde, lag es nahe, diese in die entsprechenden Piperidinderivate verwandeln zu wollen auf demselben Wege, der gestattet vom Pyridin in Piperidin überzugehen. So wurde ich zu einer Wiederholung der Versuche von Königs geführt.

Es ist mir aber nicht gelungen, aus Pyridin durch Zinn und Salzsäure Piperidin zu erhalten, obgleich ich grössere Mengen von Pyridin verwandte und den Versuch manigfach variierte. Ich habe deshalb nach anderen Methoden der Hydrogenisirung des Pyridins gesucht und schliesslich gefunden, dass man durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Pyridin dieses allerdings, wenn auch nur zum kleinen Theile in Piperidin verwandeln kann.²⁾ Zur Trennung der beiden Basen wurde, wie auch Königs angiebt, die Einwirkung der salpetrigen Säure benutzt und das erhaltene Nitrosopiperidin durch Salzsäure zerlegt. Die aus dem Chlorhydrat gewonnene Base war in Wasser löslich und roch unzweifelhaft wie Piperidin. Sie wurde im Platinsalz verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in schönen glänzenden Nadeln erhalten wurde von dem Schmelzpunkt des Piperidinplatinchlorids 193°. Auch die Platinbestimmung gab genau stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{11}N)_2PtCl_6H_2$
Pt	33.73	33.65 pCt.

Die Ausbeute an Piperidin lässt allerdings noch viel zu wünschen übrig, doch hoffe ich auf diesem Wege auch die Homologen des Piperidins zu erhalten. Mit Thierölpikolin (α -Picolin) und synthetischem 7-Propylpiperidin habe ich schon Versuche gemacht, doch behalte ich mir vor, über diese später zu berichten.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1856.

²⁾ Wischnegradzky hat in ähnlicher Weise Aethylpiperidin in ein Hexahydroderivat verwandelt.

39. A. Ladenburg: Das Unterchlorigsäureanhydrid in der Vorlesung.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich wollte hier, bezugnehmend auf eine kürzlich erschienene Publikation von V. Meyer mittheilen, das ich in meinen Vorlesungen über allgemeine Chemie seit 11 Jahren regelmässig das Chlormonoxyd nach bekannten Methoden darstelle und auch verdichte. Zur Verflüssigung bedarf es allerdings einer etwas niedrigeren Temperatur als gewöhnlich angegeben wird. Ich habe dazu früher ein Gemenge von Chlorecalcium und Schnee angewandt, neuerdings benutze ich hierzu auf -40° gekühlten Alkohol, wie man ihn leicht durch eine kleine Ammoniak-Eismaschine erhält. In dem Alkohol befindet sich der obere Theil eines Y-Rohrs und das Unterchlorigsäureanhydrid wird in kleinen Reagenzröhren aufgefangen, die durch Kochsalz und Eis gekühlt werden. Man gebraucht die Vorsicht, in jedem Rohr nur wenige Tropfen des Körpers aufzufangen und dann ein neues Rohr vorzulegen. Jedes Röhrchen genügt zu einem Versuch. Man nimmt die Röhrchen aus der Kältemischung heraus, befestigt sie an einem Stativ in einem Glaskasten und lässt dann die verschiedenen Körper darauf einwirken. Am heftigsten, obgleich bei dieser Art der Ausführung auch ganz ungefährlich, sind die Explosionen bei der Einwirkung des Phosphors.

Ich will hier noch bemerken, dass es nicht nöthig ist, die Röhre mit Quecksilberoxyd durch Eis zu kühlen. Wasser genügt dazu vollkommen. Es ist bei diesen Versuchen niemals eine Störung irgend welcher Art eingetreten.

40. C. F. Roth: Methyltropidin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Tropidinmethyljodür wurde nach Ladenburg, Ann. Chem. Ph., Bd. 206, durch Einwirkung von Methyljodür auf Tropidin in einer Lösung von Methylalkohol dargestellt. Einer wässrigen Lösung derselben konnte durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd alles Jod entzogen werden.

Das Methyltropidin wurde durch Destillation vom Wasser getrennt. Anfangs ging hauptsächlich Wasser über, welches kräftige basische Reaktion zeigte. Gegen Ende der Destillation wurde die Vorlage gewechselt und nun ein wässriges Destillat aufgefangen, auf welchem das Methyltropidin als farblose Oelschicht schwamm. Sie

wurde durch Abheben vom übrigen Destillat getrennt und aus Letzterem durch Sättigen mit Kalihydrat noch eine beträchtliche Menge der Base abgeschieden.

Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der theoretischen.

Die Base wurde in ätherischer Lösung über Kalihydrat getrocknet und der Aether sehr vorsichtig abdestillirt, da die Base mit Aetherdämpfen flüchtig ist. In Chloroform ist sie weit löslicher, doch kann das Chloroform nicht abdestillirt werden, ohne dass eine beträchtliche Menge der Base mit den Chloroformdämpfen übergeht.

Das erhaltene Methyltropidin ist ein syrupdickes, farbloses Oel, welches deutlich nach Tropylen riecht. Es ist weder unter gewöhnlichem noch vermindertem Luftdrucke unzersetzt destillirbar. Im Vacuum geht bis 120° eine farblose Flüssigkeit ohne constanten Siedepunkt über, dann färbt sich der Kolbeninhalt dunkel und zersetzt sich bei 200°. Die freie Base konnte daher nicht analysirt werden.

Ihr Chlorhydrat giebt ein krystallisirendes Golddoppelsalz, ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz und Pikrat.

Das Golddoppelsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid zum Chlorhydrat krystallinisch aus, wurde aber beim Umkrystallisiren missfarben. Seine Analysen lieferten keine brauchbaren Werthe.

Das Platindoppelsalz fiel sofort gut krystallisirt aus. Da es in kaltem Wasser leicht löslich, wurde es mit Aether-Alkohol tüchtig gewaschen. Beim Trocknen bei 100° bleibt es unverändert, färbt sich bei 110° dunkel orangeroth und schmilzt bei 120°.

Platinbestimmung.

0.1488 g Substanz geben 0.1024 g Pt.

Ber. für $(C_9H_{15}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.47	28.40 pCt.

Elementaranalyse.

0.1542 g Substanz geben 0.1810 g Kohlensäure, 0.0682 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	31.63	32.01 pCt.
H	4.68	4.82 »

Das Pikrat fällt auf Zusatz einer 0.5 procentigen Pikrinsäurelösung zum Chlorhydrat der Base in voluminösen gelbgefärbten Flocken aus. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in prachtvoll seidenglänzenden, goldgelben Blättchen aus, die bei 100° getrocknet werden konnten.

Elementaranalyse.

0.1553 g Substanz geben 0.2814 g Kohlensäure, 0.0720 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NC_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	49.18	49.41 pCt.
H	4.92	5.15 »

Stickstoffbestimmung.

0.1415 g Substanz geben 18 g Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	15.30	15.37 pCt.

Ausser diesen Salzen wurde noch das bromwasserstoffsäure Salz der Base dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, an der Luft beständige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Brombestimmung.

0.2225 g Substanz geben 0.1943 g Bromsilber.

	Ber. für $C_9H_{15}NHBr$	Gefunden
Br	36.75	37.15 pCt.

41. Oscar Jacobsen: Ueber das 1, 2, 4 Orthoxylidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren beschrieb Wroblewsky¹⁾ ein Xylidin, welches er, ohne Beweise für die Constitution desselben beizubringen, für das Orthoxylidin 1, 2, 4 erklärte. Er sah in der Bildung dieses Xylidins aus einem vorher mit verdünnter Salpetersäure gekochten Rohxylol eine Bestätigung meiner zwei Jahre früher publicirter Mittheilungen über das Vorkommen des Orthoxylols im Theeröl und drückte dies mit den Worten aus: »Im Allgemeinen stimmen Jacobsen's Beobachtungen vollkommen mit den meinigen überein«.

Das zur Isolirung dieses Xylidins führende Verfahren bezeichnete Wroblewsky als eine »Trennungsmethode des Orthoxylols«, und zwar als eine »einfachere und schnellere« als die Methode, welche ich für die Gewinnung des Orthoxylols angegeben hatte²⁾.

Da nach dieser meiner Methode seit Kurzem fabrikmässig Orthoxylol aus Theeröl dargestellt und in chemisch reinem Zustande in den Handel gebracht wird, war es mir nunmehr leicht möglich, von grösseren Mengen Materials ausgehend, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob Wroblewsky's angebliches Orthoxylidin 1, 2, 4 überhaupt ein Derivat des Orthoxylols, oder ob es etwa unreines Paraxylidin gewesen sei, wie ich aus der Art seiner Gewinnung und der Beschreibung seiner Eigenschaften von vornherein vermuthen musste.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 91 und diese Berichte XII, 1226.²⁾ Diese Berichte X, 1010.

Die in dieser Mittheilung zu gebende Beschreibung des wirklichen Orthoxylidins lässt erkennen, dass Wroblewsky's Substanz überhaupt kein Orthoxylidin gewesen ist, auch nicht einmal Orthoxylidin als wesentlichen Bestandtheil enthalten haben kann.

Das Nitroorthoxylol, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2}$, wurde durch allmähliches Eintragen des reinen Orthoxylols in die acht- bis zehnfache Menge kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure dargestellt. Aus der ätherischen Lösung des durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedenen Produktes wird zunächst durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Ammoniak eine noch nicht näher untersuchte Substanz entfernt, deren goldgelbes Ammoniaksalz sich hierbei in fester Form abscheidet. Die darauf gewaschene und getrocknete ätherische Lösung liefert nach Beseitigung des Aethers bei der Destillation mit Wasserdampf das Nitroorthoxylol als gelbliches, in Wasser untersinkendes Oel von schwachem, an Nitrobenzol erinnernden Geruch. In der Kälte erstarrt es zu einer Krystallmasse, die sich durch Pressen zwischen Fliesspapier oder porösen Thonplatten und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol leicht vollständig reinigen lässt. Das reine Nitroorthoxylol schmilzt bei 29° . Es krystallisirt aus Alkohol sehr schön in langen, spröden, glasglänzenden, hellgelben Prismen, ist in eiskaltem Alkohol nur mässig leicht löslich, oberhalb seines Schmelzpunktes aber in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es unter geringer Zersetzung bei 258° , unter einem Druck von 580 mm ganz unzersetzt bei 248° (Quecksilberfaden wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen ganz eintauchend). Das specifische Gewicht ist bei $30^\circ = 1.139$ gegen Wasser bei gleicher Temperatur.

Dieses Nitroorthoxylol 1, 2, 4 ist das einzige, welches beim Nitriren des Orthoxylols durch rauchende Salpetersäure in fassbarer Menge gebildet wird.

Das Orthoxylidin, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2}$, habe ich aus dem Nitroorthoxylol sowohl mittelst Essigsäure und Eisen, wie mittelst Salzsäure und Zinn dargestellt. Auch bei dem letzteren Verfahren erhält man direkt reines Xylidin. Die Bildung eines Chlorxylidins, wie ein solches bei der entsprechenden Reduktion des Nitrometaxylols als Nebenprodukt, bei derjenigen des Nitroparaxylols als Hauptprodukt erhalten wird, habe ich hier nicht beobachtet.

Das mit Wasserdampf destillirte Orthoxylidin bildet zunächst ein farbloses und fast geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel. Beim Erkalten erstarrt es zu einer Krystallmasse. Es schmilzt bei 49° und siedet bei 226° . Specifisches Gewicht bei $17.5^\circ = 1.0755$. Von kaltem Wasser wird es nur wenig, von heissem erheblich reichlicher,

von Alkohol und Aether sehr leicht, von Petroleumäther mässig leicht gelöst. Bei ziemlich schnellem Erstarren oder bei schneller Ausscheidung aus Lösungsmitteln bildet es durchsichtige, glasglänzende, rautenförmige Tafeln, bei langsamem und nur theilweisem Erstarren der noch nicht ganz reinen Verbindung, sowie beim Verdunsten seiner Petroleumätherlösung erhält man es in grossen, derben, wohlausgebildeten Krystallen, die dem monoklinen System angehören. Das ganz reine Orthoxylidin bleibt auch bei Zutritt von Luft und Licht farblos.

Seine wässrige Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt. Die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz intensiv gelb.

Das salzsaure Orthoxylidin, $C_8H_{11}N \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt namentlich aus salzsäurehaltiger Lösung sehr gut in langen, sehr dünnen Prismen, niemals in Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und durch letztere aus der wässrigen Lösung fällbar. Das Salz beginnt schon nahe über 100° sich zu verflüchtigen. In höherer Temperatur lässt es sich wie Salmiak sublimiren.

In dem aus neutraler Lösung krystallisirten und völlig lufttrocknen Salz wurden 20.17 und 20.20 pCt. Chlor gefunden. Die Formel mit H_2O verlangt 20.22 pCt.

Das Acetxylid, $C_8H_9 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Orthoxylidins mit Eisessig oder durch Erwärmen desselben mit Eisessig und Acetylchlorid dargestellt. Es krystallisirt aus weingeisthaltigem, warmen Wasser in langen, dünnen, glasglänzenden Prismen, die bei 99° schmelzen. In Alkohol ist es äusserst leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem in erheblichem Grade löslich.

Um die Constitution des Orthoxylidins zu bestimmen, habe ich aus diesem durch Behandeln seiner verdünnten, schwefelsauren Lösung mit der berechneten Menge salpétrigsäuren Kaliums und Destillation im Dampfstrom das entsprechende Xylenol dargestellt. Dasselbe erstarrte sofort beim Erkalten des Destillats und erwies sich als identisch mit dem 1, 2, 4 Orthoxylenol, welches ich zuerst aus der Orthoxylolsulfonsäure gewann¹⁾. Es siedete, wie dieses, völlig constant bei 225° und schmolz zunächst bei $61 - 62^\circ$. Ich habe früher den Schmelzpunkt jenes Orthoxylenols bei 61° gefunden. Er liegt in Wirklichkeit um 1.5° höher. Als ich jetzt nämlich das Orthoxylenol aus dem Xylidin und dasjenige, welches aus der Sulfonsäure gewonnen war, wiederholt in gelinder Wärme zwischen Fliesspapier presste und destillirte, erhöhte sich bei beiden der Schmelzpunkt bis auf 62.5° .

¹⁾ Diese Berichte XI, 28.

Ein zweiter Beweis für die in dem beschriebenen Nitroorthoxylole und dem Orthoxylole vorhandene Stellung 1, 2, 4 liegt in der That-
sache, dass durch Oxydation des ersteren (vergl. die folgende Mit-
theilung) zwei Nitroorthotoluylsäuren entstehen, von denen bei der
Ueberführung in Oxytoluylsäuren keine die eisenbläuende Säure
 $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$ liefert.

42. Oscar Jacobsen: Ueber Nitroorthotoluylsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Oxydation des in der vorigen Mittheilung beschriebenen
1, 2, 4 Nitroorthoxylole wurden je 25g des letzteren mit einem Ge-
misch von 250 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 500 ccm
Wasser 48 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Es
resultirten zwei Nitroorthotoluylsäuren.

Ihre Trennung wurde durch Krystallisation der Baryumsalze be-
wirkt, welche sich freilich gleichzeitig, aber in so verschiedenen Formen
ausscheiden, dass eine mechanische Auslese sehr leicht ausführbar ist.

Von diesen beiden Nitroorthotoluylsäuren schmilzt die eine bei
179°. Sie ist identisch mit derjenigen der durch Nitriren der Ortho-
toluylsäure erhaltenen Mononitrosäuren, welche ich als α -Nitroortho-
toluylsäure bezeichnet habe.¹⁾

Die zweite durch Oxydation des Nitroorthoxylole erhaltenen
Säuren, — sie mag als γ -Nitroorthotoluylsäure bezeichnet werden, —
schmilzt bei 152°. Sie ist mit keiner der beiden durch Nitrirung der
Orthotoluylsäure erzeugten Säuren identisch.

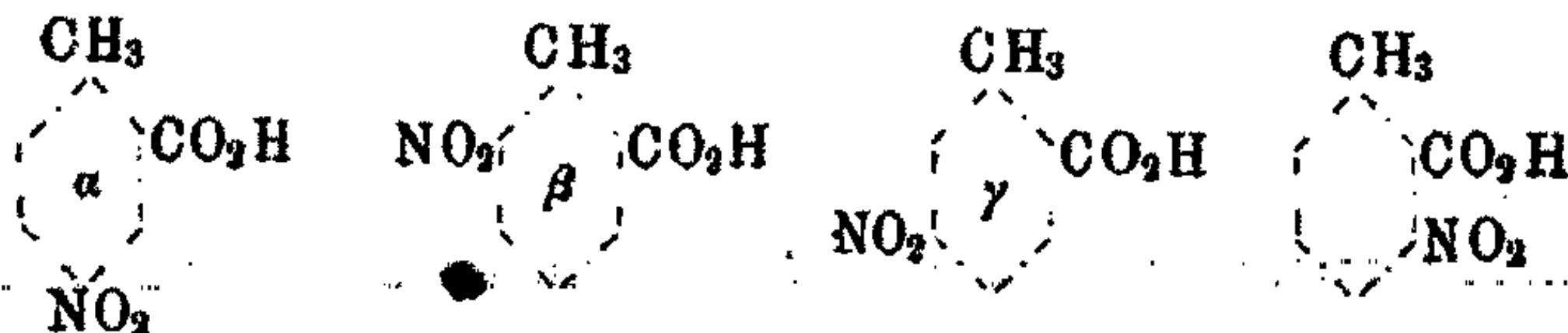
Auch die aus Nitroorthoxylole gewonnenen beiden Säuren habe ich
jetzt zum Zweck der Constitutionsbestimmung in Amidosäuren und
diese in die Oxysäuren übergeführt. Die erhebliche Quantität, in
welcher diese leicht zugänglichen und leicht zu trennenden Säuren
dabei zur Anwendung kommen konnten, gestattete eine vollständigere
Reinigung und eine eingehendere Untersuchung der daraus entstehenden
Oxysäuren, als sie mir bei den aus Orthotoluylsäure gewonnenen
Nitrosäuren möglich war.

Dabei stellte sich heraus, dass ich bei Angabe der Constitution
der α - und β -Nitroorthotoluylsäure¹⁾ einen Fehler begangen habe, den
ich mich freue, schon jetzt berichtigen zu können.

¹⁾ Vergl. im Uebrigen: diese Berichte XVI, 1958.

Für die richtige Deutung aller drei nunmehr bekannten Nitroorthotoluylsäuren kommt zunächst in Betracht, dass aus keiner derselben die bei 168° schmelzende eisenbläuende Oxytoluylsäure $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot OH$ erhalten wird. Alle drei liefern Oxytoluylsäuren, welche mit Eisenchlorid durchaus keine blaue oder violette Färbung, sondern nur braune Niederschläge geben.

Damit ist erwiesen, dass unter den jetzt dargestellten drei Nitroorthotoluylsäuren die letzte der folgenden vier möglichen Säuren sich nicht befindet:



Die γ -Nitroorthotoluylsäure ist die einzige der drei bekannten Isomeren, welche eine durch Salzsäure spaltbare Oxytoluylsäure (die Metahomoparaoxybenzoësäure) liefert. Die aus der α - und β -Nitroorthotoluylsäure entstehenden Oxysäuren werden durch Salzsäure bei 200—220° nicht gespalten, was mit den für diese Nitrosäuren übrig bleibenden Stellungen im Einklang steht.

Der bei 152° schmelzenden γ -Nitroorthotoluylsäure kommt also die dritte der obigen Formeln zu.

Die bei 179° schmelzende α -Nitrosäure, welche nicht nur durch Nitriren von Orthotoluylsäure, sondern auch durch Oxydiren des 1, 2, 4 Nitroorthoxylols erhalten wird, kann nunmehr schon nach dieser letzteren Bildungsweise nur die Constitution $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot NO_2$ besitzen. Ich habe aber jetzt auch die daraus entstehende Oxysäure in völlig reinem Zustande dargestellt. Dieselbe schmolz scharf bei 172° und stimmte in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten durchaus überein mit der Parahomometaoxybenzoësäure. Mein früherer Irrthum bestand darin, dass ich diese damals nicht genügend gereinigte Oxytoluylsäure für identisch hielt mit der aus Sulfoorthotoluylsäure durch Kalischmelzung gewonnenen Säure $C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$.

Für die bei 145° schmelzende β -Nitroorthotoluylsäure bleibt hier-nach nur die zweite der obigen Formeln übrig, und so ist es nicht von Belang, dass ich diese Säure, weil sie mir eben bei der Oxydation des Nitroorthoxylols nicht wieder begegnen konnte, einer nochmaligen Untersuchung nicht unterzogen habe. Für die früher daraus gewonnene, durch Salzsäure nicht spaltbare Oxytoluylsäure gab ich den Schmelzpunkt 172—175° an. Im reinen Zustande hätte sie bei 183° schmelzen müssen.

In folgendem sind die Eigenschaften der jetzt bekannten drei Nitroorthotoluylsäuren zusammengestellt:

α -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{4}{NO_2}$, entsteht neben der β -Säure beim Nitrieren der Orthotoluylsäure, neben der γ -Säure bei der Oxydation des Nitroorthoxylols. Schmelzpunkt 179° .

Die entsprechende α -Amidoorthotoluylsäure schmilzt bei 196° und liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure die bei 172° schmelzende Parahomometaoxybenzoesäure.¹⁾

β -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{NO_2} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$, entsteht neben der α -Säure beim Nitrieren der Orthotoluylsäure. Schmelzpunkt 145° .

Die entsprechende β -Amidosäure schmilzt bei 191° .¹⁾

γ -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H} \cdot \overset{4}{NO_2}$, wird neben der α -Säure zu ungefähr gleichen Mengen bei der Oxydation des Nitroorthoxylols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten. Schmelzpunkt 152° .

Die Säure ist in Alkohol und in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie ausgezeichnet schön in sehr langen, spröden, glasglänzenden Nadeln.

Ihr Baryumsalz $(C_6H_3NO_4)_2 Ba + 5 H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt in sehr grossen, durchsichtigen, flachen Prismen. Von dem Baryumsalz der α -Nitrosäure, welches weiche, undurchsichtige, aus äusserst kleinen Nadeln bestehende Massen bildet, lässt es sich leicht mechanisch trennen.

Die entsprechende γ -Amidoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{5}{NH_2}$, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt sie sehr gut in langen, flachen Nadeln. Bei ziemlich raschem Erhitzen schmilzt sie bei etwa 165° , entwickelt aber schon bei dieser Temperatur allmählich Kohlensäure, wobei der Schmelzpunkt sich erniedrigt. Längere Zeit gegen 200° erhitzt, hinterlässt sie Metatoluidin. Ihre Salzsäureverbindung ist in salzsäurehaltigem Wasser nur mässig leicht löslich und krystallisirt in sehr langen, feinen, biegsamen Nadeln.

Durch salpetrige Säure wurde die γ -Amidosäure in die bei 179° schmelzende Metahomoparaoxybenzoesäure übergeführt und diese durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und Metakresol gespalten.

¹⁾ Vergl. im Uebrigen: diese Berichte XVI, 1958.

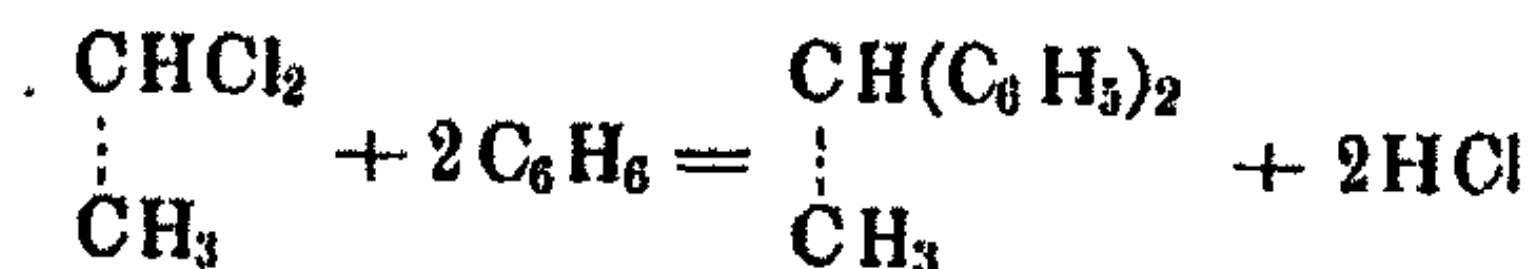
49. Alex. Angelbis und R. Anschütz: Synthese von Dimethylanthracenhydrür und Diphenyläthan bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In weiterer Ausarbeitung des bei früheren Gelegenheiten von dem einen von uns skizzirten Untersuchungsplanes betreffend die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf halogensubstituirte Abkömmlinge der zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe, zogen wir das Aethylidenchlorid und das Aethylidenbromid in den Kreis unserer Versuche.¹⁾

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol sollte allen bekannten analogen Reaktionen nach das unsymmetrische Diphenyläthan entstehen nach dem Reaktionsschema:



In der That erhält man, einerlei ob in der Kälte oder in der Wärme, bei grosser Concentration oder grosser Verdünnung die Reaction der genannten Substanzen aufeinander verläuft, immer Diphenyläthan, charakterisirt durch seine bekannten physikalischen Eigenschaften, durch den Uebergang in Benzophenon bei der Oxydation mit Chromsäure in Essiglösung und durch die Unfähigkeit Brom zu addiren.

Das Diphenyläthan, von dem nach dieser Reaction bis jetzt etwa 360 g gewonnen wurden, soll einer näheren Untersuchung seiner Derivate im hiesigen Laboratorium unterworfen werden; es siedet unter 16 mm Quecksilber-Druck bei 150°, ist dann völlig farblos und besitzt eine blaue Fluorescenz. Beiläufig sei bemerkt, dass für Benzophenon, welches durch Oxydation des Diphenyläthans entsteht, unter 15 mm Quecksilber-Druck der Siedepunkt bei 170° liegt.

Neben dem flüssigen, unsymmetrischen Diphenyläthan findet sich je nach den Reaktionsverhältnissen in grösserer oder geringerer Menge immer ein fester Kohlenwasserstoff vor und zwar scheint in der Wärme beträchtlich weniger von dem festen Kohlenwasserstoff zu entstehen, als wenn die Reaction in der Kälte verläuft. Es würde hier zu weit führen, die verschiedenen Variationen der Versuchsbedingungen, unter denen wir gerirten, alle zu erörtern, nur so viel sei erwähnt, dass

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623, 1435.

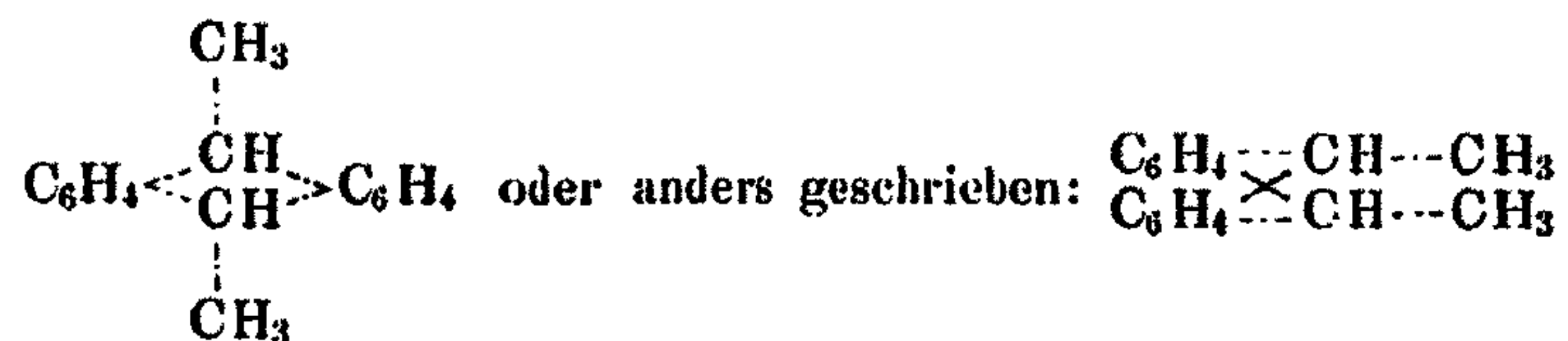
sich Aethylidenchlorid und Aethylidenbromid im Wesentlichen gleich verhielten.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt, liefert der neue Kohlenwasserstoff bei der Elementaranalyse Zahlen, die mit Berücksichtigung der Ausgangsmaterialien am besten auf die Formel: C_8H_8 , stimmen, also auf einen mit dem Styrol isomeren Körper. Allein die Analyse der im Nachfolgenden beschriebenen, gut charakterisirten Pikrinsäureverbindung zeigt, dass die Formel: C_8H_8 , verdoppelt werden muss, folglich der neue Kohlenwasserstoff: $C_{16}H_{16}$, zusammengesetzt ist. Es haben sich demnach zwei Moleküle Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid an der Bildung eines Moleküls des neuen Kohlenwasserstoffs betheilig und seine Entstehung kann durch folgendes Reaktionsschema ausgedrückt werden:



Der reine Kohlenwasserstoff schmilzt bei $178-179^\circ$, er sublimirt leicht in durchscheinenden, hellgelben, breiten Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kochendem Eisessig, sowie heissem Alkohol. Aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt der Kohlenwasserstoff in durchscheinenden, schwach gelb gefärbten Blättchen, völlig farblos ist er bis jetzt nicht erhalten worden. Bei einer Temperatur, die über 350° liegt, zersetzt sich der Kohlenwasserstoff partiell, weshalb von einer Bestimmung seiner Dampfdichte Abstand genommen werden musste.

Oxydirt man den Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst mit überschüssiger Chromsäure, so entstehen Anthrachinon und Kohlensäure und zwar sehr annähernd im Verhältniss von einem Molekül Anthrachinon auf zwei Moleküle Kohlensäure. Dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs würde seine Erklärung finden, wenn für denselben folgende Formel angenommen wird:



Die Oxydationsprodukte, die man nach dieser Formel erwarten könnte, wenn man das Oxydationsmittel nicht im Ueberschuss anwendet, sind sehr zahlreich. Nimmt man an, dass die CH-Gruppen zuerst angegriffen und in C(OH)-Gruppen verwandelt werden, so sind vier Oxydationsprodukte denkbar; wird die eine CH.CH₃-Gruppe in die CO-Gruppe verwandelt, drei weitere Substanzen, noch mehr verschiedene Varianten natürlich, wenn man annimmt, dass die CH₃-Gruppen in COOH-Gruppen verwandelt werden könnten, ehe die CH-Gruppen angegriffen werden. Zwei Zwischenprodukte

der Oxydation, die bei Anwendung von so viel Chromsäure entstehen, dass auf ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Atome Sauerstoff kommen, haben wir bereits als wohl charakterisirte Substanzen isolirt und nachgewiesen, dass aus ihnen bei weiterer Oxydation Anthrachinon entsteht. Für die oben vorgeschlagene Formel des Kohlenwasserstoffs spricht auch, dass derselbe beim Destilliren über schwach roth glühenden Zinkstaub glatt Anthracen liefert.

Die Pikrinsäureverbindung des neuen Kohlenwasserstoffs: $C_{16}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, fällt in Form dunkel rothblauer, bei 170° schmelzender Nadeln aus beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen äquivalenter Mengen des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in Benzol. Durch Wasser und Alkohol wird das Pikrat zersetzt.

Die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungsergebnisse sprechen alle dafür, dass in dem neuen Kohlenwasserstoff ein Dimethylanthracenhydrür vorliegt, oder, wenn man einen rein systematischen Namen wählen will, das Diphenylendiäthyliden.

44. Alex. Angelbis und R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Vinylbromid in Benzol und Vinyltribromid in Benzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Aluminiumchlorid auf Vinylbromid in Benzol.

Leitet man einen regelmässigen Strom von Vinylbromid durch Benzol, in dem sich Aluminiumchlorid befindet und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so erhält man bei der Destillation der Reaktionsprodukte nach Entfernung des Aluminiumchlorids folgende Kohlenwasserstoffe:

1. Aethylbenzol.
2. Diphenyläthan.
3. Dimethylanthracenhydrür.

Diese drei Substanzen entstehen in ganz ansehnlichen Mengen, sie lassen sich leicht durch fraktionirte Destillation von einander trennen und nur ein kleiner Rest hochsiedender Condensationsprodukte bleibt in dem Fraktionskolben zurück.

Was zunächst das Aethylbenzol anbelangt, so ist es nicht besonders auffällig, dass statt des erwarteten Styrols, dessen völlige Abwesenheit wir übrigens noch nicht behaupten können, das Reduktionsprodukt

desselben sich findet, denn fast immer entstehen bei Einführung von Halogenderivaten ungesättigter Fettkohlenwasserstoffe in die Aluminiumchloridreaktionen statt der erwarteten ungesättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffe die ihnen entsprechenden gesättigten. Einige Beobachtungen, die zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung beitragen dürften, sind im Verlaufe dieser Untersuchungen bereits gewonnen worden, aber die Erörterung dieser Frage mag einer späteren ausführlichen Abhandlung vorbehalten bleiben.

Die beiden anderen Substanzen, das unsymmetrische Diphenyläthan und Dimethylantracenyhydrür, sind dieselben Körper, die in der vorhergehenden Mittheilung als Reaktionsprodukte von Aethylidenchlorid und Aethylidenbromid in Benzol beschrieben wurden. Es erscheint deshalb am Einfachsten anzunehmen, dass während der Reaktion eine Anlagerung von Halogenwasserstoff an Vinylbromid stattgefunden hat, und so zwar, dass ein Aethylidendihalogen entstand, entweder Aethylidenbromidchlorid oder Aethylidenbromid, zwei Substanzen, die zur Bildung von Diphenyläthan und Dimethylantracenyhydrür Veranlassung geben müssten.

Werthvoll für uns ist besonders diese neue Darstellungsweise des Dimethylantracenyhydrürs mittelst des aus Aethylenbromid spielend leicht erhältlichen Vinylbromid, weil das Studium der mannichfaltigen Oxydationsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs nur mit ziemlich beträchtlichen Mengen vom Ausgangsmaterial Aussicht auf Erfolg bietet.

II. Aluminiumchlorid auf Vinyltribromid in Benzol.

Das Vinyltribromid, aus Vinylbromid und Brom entstanden, sollte mit Aluminiumchlorid und Benzol den noch unbekanntem Kohlenwasserstoff Triphenyläthan ergeben, aber es gelang uns bis jetzt nicht eine derartige Substanz zu isoliren. Das einzige leicht in ansehnlichen Mengen abscheidbare Reaktionsprodukt, welches wir erhielten, war merkwürdiger Weise das symmetrische Diphenyläthan, das Dibenzyl. Also auch hier muss während der Reaktion einmal eine partielle Reduktion stattgefunden haben. Auf den ersten Blick wäre man bei einer Aluminiumchloridreaktion wohl eher geneigt an eine Bromabspaltung und Bromwasserstoffanlagerung zu denken, allein dann wäre es wahrscheinlicher, dass wir aus dem Vinyltribromid dieselben Produkte wie aus dem Vinylbromid erhalten hätten, da als intermediäres Produkt offenbar das letztere anzunehmen gewesen wäre.

45. R. Anschütz: Bemerkung zu den vorstehenden Mittheilungen über Synthesen mittelst Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 26. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Versuche von Baeyer über die Phtaleine sind wir mit dem Monophenylanthracen und dem Monophenylanthracenhydrür bekannt geworden, andererseits hat Liebermann vom Anthrachinon ausgehend die homologen Reihen der Monalkylanthracene und der Monalkylanthracenhydrüre dargestellt. In dem oben als Dimethylanthracenhydrür beschriebenen Abkömmling des Anthracenhydrürs liegt der erste und einfachste Vertreter einer Reihe von Anthracenhydrüren vor, bei denen zwei an den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen stehende Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, wodurch im System der Anthracenhydrüre eine wesentliche Lücke ausgefüllt wird.

Sollten sich die von den Aldehyden und Ketonen durch Ersatz des einen Sauerstoffatoms ableitbaren Dihalogenderivate analog wie das dem Acetaldehyd entsprechende Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid verhalten, so würde man neben den durch Ersatz der zwei Halogenatome mittelst Phenylresten entstehenden Kohlenwasserstoffen eine Reihe von Substanzen erhalten, die als Anthracenhydrüre zu betrachten sind, in denen zwei resp. die vier Wasserstoffatome an den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind.

Jetzt schon eine Regel darüber aufstellen zu wollen, wann bei Synthesen mit Aluminiumchlorid die Bildung von Anthracenabkömmlingen vorzugsweise zu erwarten sei, wäre entschieden verfrüht. Aber so viel geht aus den von mir theils mit Hrn. Eltzbacher und Hrn. Angelbis ausgeführten Untersuchungen hervor, dass man neben der gewöhnlichen Condensation von nun an immer auf Condensationen, welche zu Abkömmlingen des Anthracens oder Anthracendihydrürs führen, wird Rücksicht nehmen müssen.

Man hat also vier Arten der Condensation bei Kohlenwasserstoffsynthesen aus Benzol und Halogenderivaten von Fettkohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid zu unterscheiden:

1. Solche Condensationen, bei denen Halogenatome in einem Molekül eines halogensubstituirtten Fettkohlenwasserstoffs durch Phenyl ersetzt werden.

2. Solche, bei denen in zwei oder mehr als zwei Molekülen eines monohalogensubstituirtten Fettkohlenwasserstoffs die Halogenatome durch Phenylen oder einen mehr als zweiwerthigen Benzolrest substituirt

werden. Anders ausgedrückt: Solche, bei denen mehr als ein Wasserstoffatom desselben Benzolmoleküls durch Alkyl-Gruppen substituiert wird.

3. Solche, bei denen zwei Phenylen-Gruppen mit denselben zwei unter einander verbundenen Kohlenstoffatomen vereinigt werden.

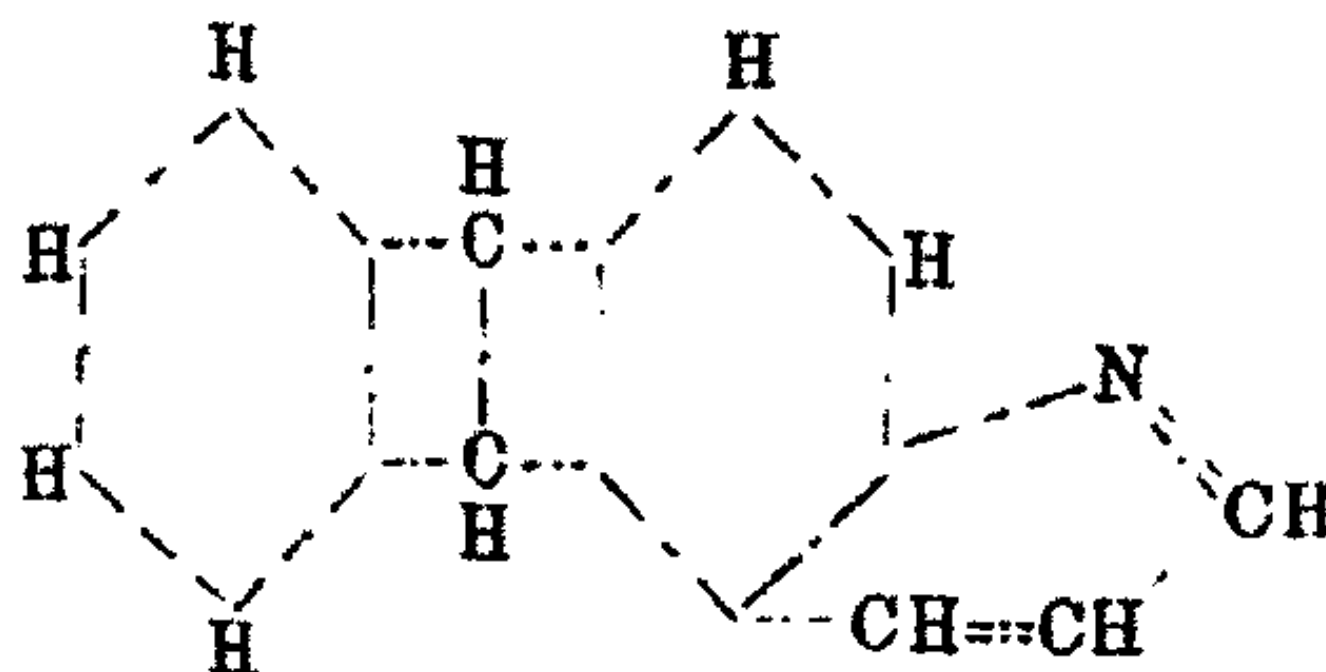
4. Solche, bei denen zwei Phenylen-Gruppen mit denselben zwei nicht unter einander verbundenen Kohlenstoffatomen vereinigt werden.

Bonn, den 24. Januar.

46. O. Graebe: Synthese des Anthrachinolins.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Skraup gezeigt hat, dass β -Naphthylamin durch Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol reichlich β -Naphtochinolin liefert, war es wahrscheinlich, dass Anthramin unter denselben Bedingungen Anthrachinolin bilden würde. Die Ausführung dieses Versuches habe ich unternommen, um zu untersuchen, ob hierbei derselbe Körper entstehe, den ich aus Alizarinblau durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten hatte. Meine Untersuchung hatte mich damals¹⁾ zur Ansicht geführt, dass dem aus Alizarinblau erhaltenen Anthrachinolin die durch folgende Formel veranschaulichte Constitution zukomme:



Da nun das Amid in dem Anthramin dieselbe Stelle einnimmt wie nach der damals gegebenen Schlussfolgerung das Stickstoffatom im Alizarinblau, so war die Möglichkeit gegeben, dass Anthramin dasselbe Anthrachinolin liefern würde.

Dies ist nun in der That der Fall. Beim Erwärmen von Anthramin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht das bei 170° schmelzende Anthrachinolin, welches gelbgefärbte Salze bildet, deren Lösungen eine intensiv grüne Fluorescenz besitzen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielt ich dasselbe Chinon des Anthrachinolins,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 354.

welches ich früher beschrieben habe. Hiernach ist es wohl nicht zweifelhaft, dass aus Anthramin dasselbe Anthrachinolin entsteht wie aus Alizarinblau und in diesem Resultat liegt eine Bestätigung meiner Ansicht über die Constitution dieses Farbstoffes.

Die synthetische Bildung des Anthrachinolins wird vermuthlich die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein. Ich werde später ausführlicher hierüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

47. A. Pinner: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. November 1883.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor etwa einem halben Jahre¹⁾ habe ich der Gesellschaft die Mittheilung gemacht, dass Essigsäureanhydrid auf die Amidine der verschiedenen Kohlenstoffreihen in ganz verschiedener Weise einwirke, trotzdem die Versuche unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt

worden sind. So entsteht aus Formamidin, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, die Diacetyl-

verbindung, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, aus Propionamidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$,

eine eigenthümliche Base, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$, aus Benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$,

das Dibenzimidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$. — Um wenn möglich eine Gesetzmässigkeit aufzufinden, namentlich aber um über die Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$ Anschluss zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine weiter studirt und bin bis jetzt zu nachstehenden Resultaten gelangt.

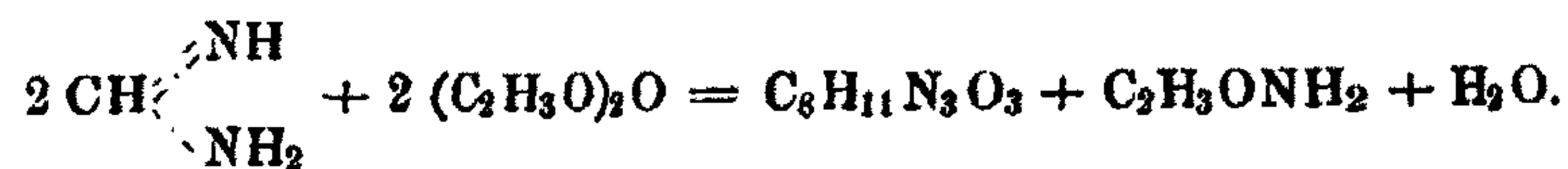
¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 1659.

Die Versuche wurden in stets gleicher Weise ausgeführt. Da die freien Amidine höchst unbeständige Verbindungen sind, die meist in reinem Zustande gar nicht erhalten werden können, habe ich eine Mischung äquivalenter Mengen des betreffenden salzsauren Amidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, dass die Masse einen dicken Brei bildete, und dann das mit einer langen, aufrechten Röhre verbundene Gefäss während einer bis zwei Stunden bis zum gelinden Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Hierbei schon erweist sich das Formamidin wesentlich verschieden von den anderen Amidinen. Während im Allgemeinen beim Erhitzen der anfangs dicke Brei schnell sehr dünnflüssig wird und ein verhältnissmässig geringer Theil ungelöst bleibt, der leicht unter der Lupe als lediglich aus Kochsalzwürfeln bestehend erkannt wird, verharrt beim Formamidin der Brei auch beim Erhitzen in seinem dickflüssigen Zustand und veranlasst deshalb leicht ein Steigen der Masse. Das aus dem Formamidin erhaltene Reactionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit etwas Alkohol verdünnt und von dem sehr starken Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Niederschlag kann man mit Leichtigkeit, wie bereits in der vorigen Abhandlung mitgetheilt ist, durch Umkrystallisiren aus Wasser

das Diacetylformamidin, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$, von dem zugleich

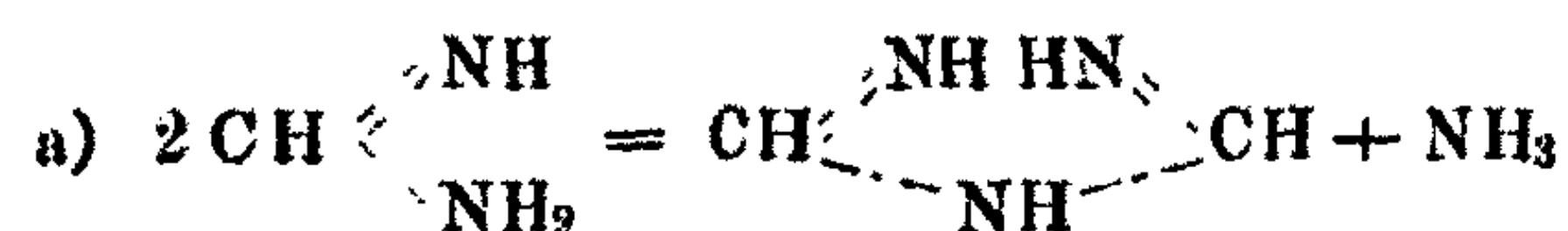
entstandenen Kochsalz trennen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich diese Diacetylverbindung unter Bildung von Acetamid, ebenso tritt beim längeren Erhitzen derselben auf 150° der Geruch nach Acetamid auf. Ich hoffe später auf diese Zersetzung zurückzukommen.

Neben dem Diacetylformamidin entsteht in untergeordneter Menge eine zweite Verbindung, welche beim Umkrystallisiren der ersteren in den sauren Mutterlaugen bleibt. Werden die vereinigten Filtrate mit Natronlauge oder mit Ammoniak alkalisch gemacht, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in harten, glasglänzenden, zu Krusten vereinigten Prismen anschiesst, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und bei 224° schmilzt. In der Analyse lieferte er Zahlen, welche zur Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ stimmen. (Gefunden: 49.12 und 49.39 pCt. Kohlenstoff, 5.78 und 5.94 pCt. Wasserstoff, 21.33 und 22.18 pCt. Stickstoff, berechnet 48.73 pCt. Kohlenstoff, 5.58 pCt. Wasserstoff und 21.32 pCt. Stickstoff.) Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

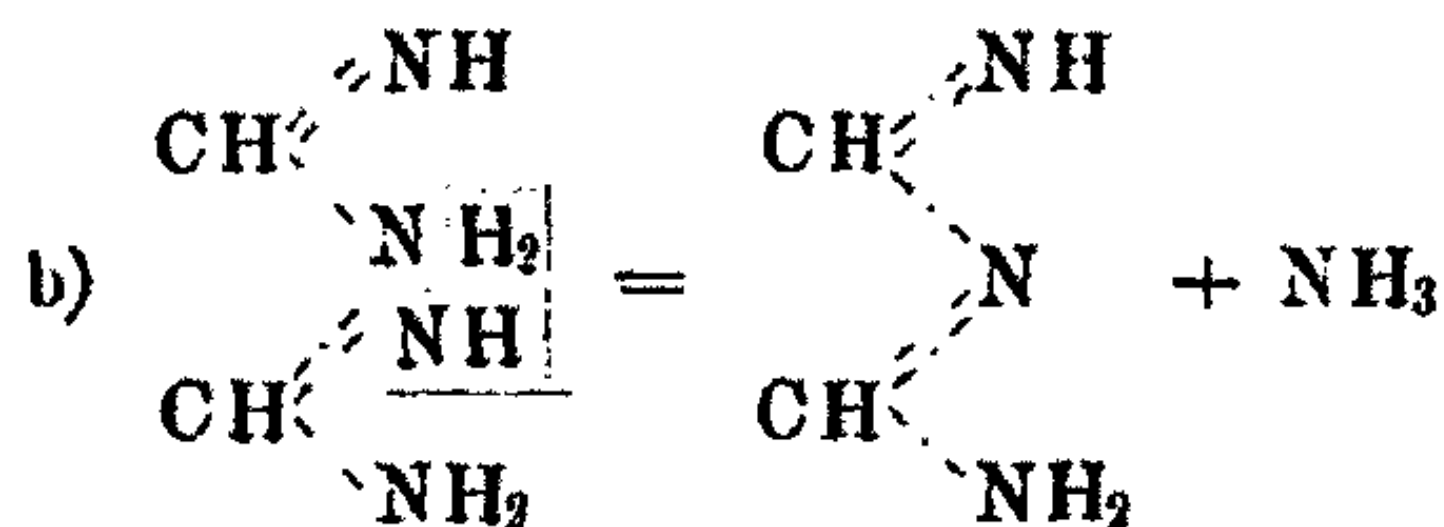


Die Substanz ist das Triacetylderivat eines aus zwei Formamidinmolekülen durch Abspaltung von Ammoniak entstandenen Conden-

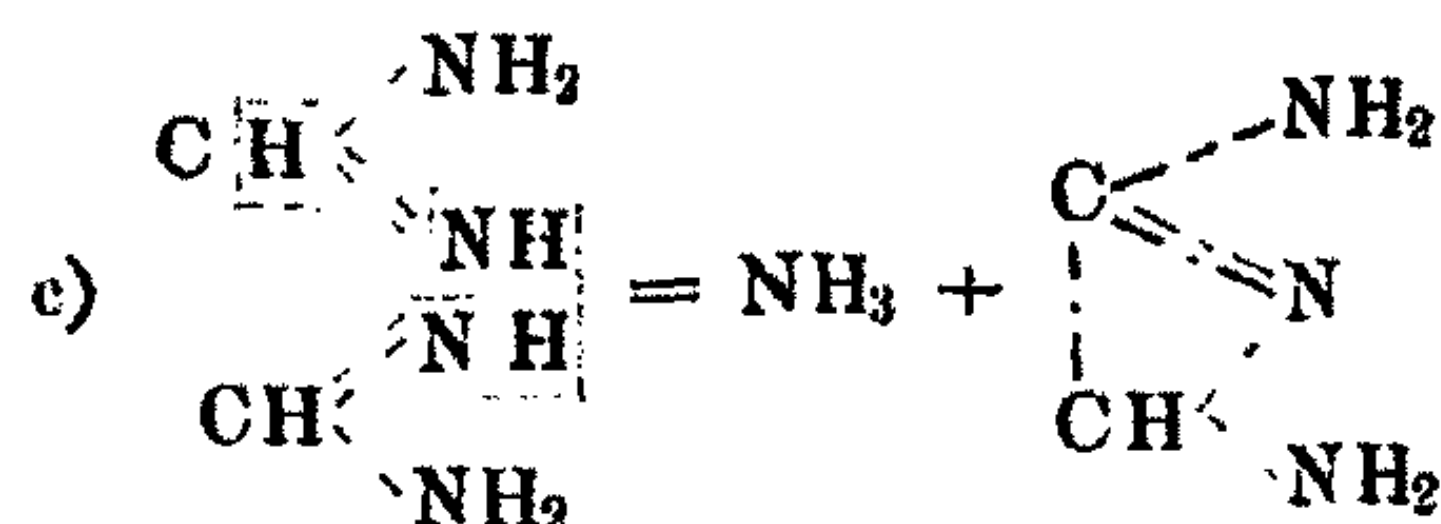
sationsproductes $C_2H_5N_3$, welches ich vorläufig als Formamidil bezeichnen möchte. Ob diese Condensation im Sinne der Gleichung



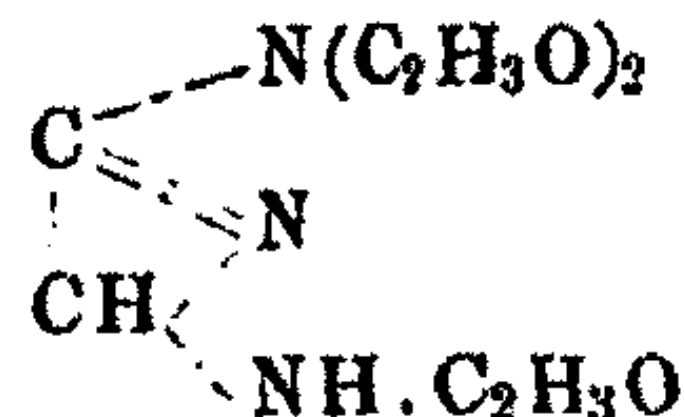
erfolgt, oder ob die Condensation nach der Gleichung



vor sich geht, oder endlich ob eine Aneinanderkettung der beiden Kohlenstoffatome statthat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. In letzterem Falle würde die Condensation folgendermaassen verlaufen:



und es würde der Verbindung $C_6H_{11}N_3O_3$ die Constitution



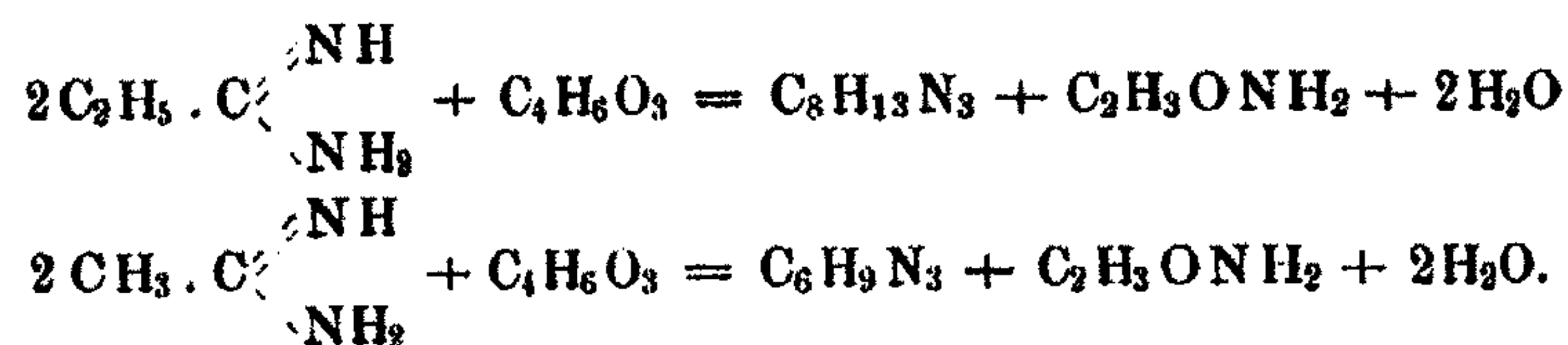
zukommen. Dass derartige Condensationen eintreten können, werden wir in der folgenden Mittheilung sehen. Die schwach basische Natur der Verbindung scheint für diese Auffassung zu sprechen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin.

In meiner früheren Abhandlung¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass beim Kochen von essigsaurem Propionamidin mit Essigsäureanhydrid eine bei 204° schmelzende Base $C_8H_{13}N_3$ entstehe, und habe dort erwähnt, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, diese Base sei dem Kyanmethin $C_6H_9N_3$ und Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ homolog, wenn auch die Eigenschaften der Base diese Auffassung weniger wahrscheinlich machten. Ich habe deshalb, um Aufschluss darüber zu erhalten, Essigsäure-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1663.

anhydrid auf das Acetamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{:NH} \\ \text{:NH}_2 \end{matrix}$, einwirken lassen, da in diesem Falle das Kyanmethin selbst hätte entstehen müssen:



Es wurde deshalb ein Gemisch von salzsaurem Acetamidin und essigsauerm Natrium mit Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten das Kochsalz abfiltrirt und die Lösung in verdünnte Natronlauge gegossen. Hierbei schied sich eine sehr reichliche Krystallmasse aus, die nach 24 Stunden abfiltrirt und umkrystallisirt wurde. Sowohl beim Umkrystallisiren aus Alkohol wie aus Wasser zeigte sich bald, dass der Niederschlag aus zwei verschiedenen Substanzen bestehe, die namentlich leicht durch Wasser von einander getrennt werden konnten. Die Hauptmasse nämlich erwies sich als ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, während der kleinere Theil in Wasser unlöslich war.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet der lösliche Theil kleine zu Warzen vereinigte Prismen, die lufttrocken wasserhaltig sind, ihr Krystallwasser aber schon über Schwefelsäure verlieren, beim Erhitzen auf 100° langsam verdunsten und bei 185° schmelzen. Er ist sehr leicht in Alkohol löslich und besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften. In verdünnten Säuren sehr leicht und schnell löslich liefert er ein leicht lösliches und unter Zersetzung schmelzendes Platinsalz.

Die lufttrockene Substanz ergab 48.13 und 48.79 pCt. Kohlenstoff, 7.54 und 7.99 pCt. Wasserstoff, 20.76 pCt. Stickstoff und verlor im Exsiccator innerhalb 24 Stunden 16.39 pCt. Wasser.

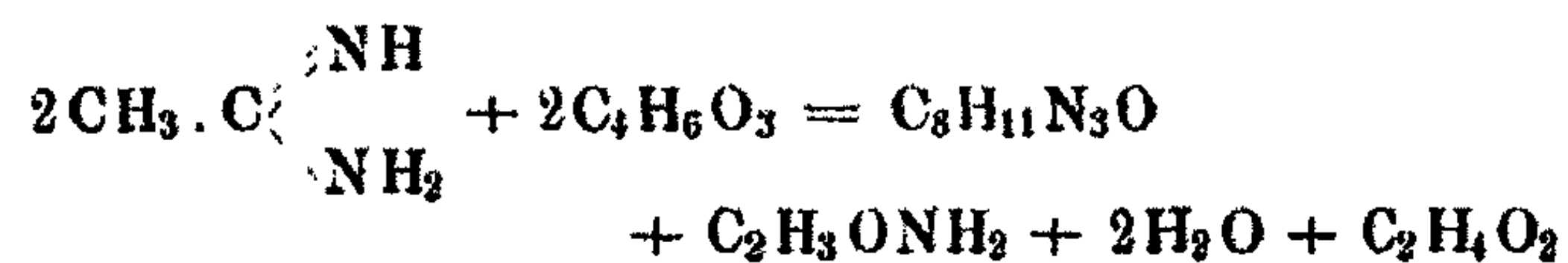
Die bei 100° getrocknete Substanz gab 58.19 pCt. Kohlenstoff, 6.73 pCt. Wasserstoff, 26.11, 26.22, 25.71 pCt. Stickstoff. Daraus berechnet sich für die wasserhaltige Substanz die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Theorie $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$		Versuch	
C	47.76	48.13	48.79 pCt.
H	7.46	7.54	7.99 „
N	20.90	20.76	— „
H ₂ O	17.94	16.39	— „

Theorie $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$		Versuch	
C	58.18	58.19	— pCt.
H	6.67	6.73	— „
N	25.45	26.11	26.22 25.71 „

Als der Versuch gemacht worden war, den Wassergehalt der Substanz durch Trocknen bei 100° zu ermitteln, zeigte die Substanz (0.1436 g) nach zweistündigem Erhitzen einen Verlust von 18.5 pCt., nach 48 Stunden von 26 pCt., ohne dass das Gewicht nun constant geworden wäre. Es findet mithin schon bei 100° eine sehr langsame Verdunstung der Substanz statt.

Die Bildung der Verbindung findet nach der Gleichung

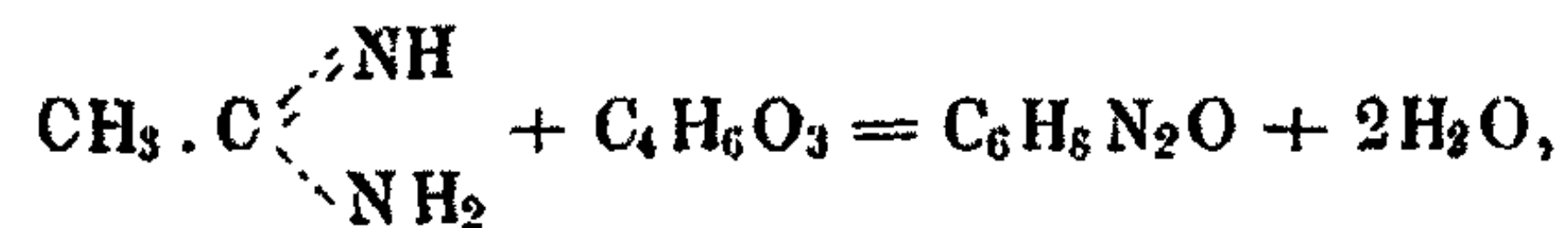


statt. Ich wähle für dieselbe die vorläufige Bezeichnung Anhydrodiacetylacetamidil.

Der oben erwähnte in Wasser unlösliche Körper ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in verdünnten Säuren löslich, krystallisirt in schönen, stark seideglänzenden Nadeln, die bei 253° zu einer dunkelfarbenen Flüssigkeit schmelzen, und liefert ein leicht lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Seine Zusammensetzung ist $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}$.

	Theorie	Versuch	
C	58.06	58.07	58.58 pCt.
H	6.45	6.84	6.75 „
N	22.58	22.65	23.10 „

Seine Entstehung aus dem Acetamidin erfolgt nach der Gleichung



so dass er als Anhydrodiacetylacetamidin zu bezeichnen wäre.

Erhitzt man ein Gemisch von salzsaurem Capronamidin und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum gelinden Sieden und verdünnt die nach dem Erkalten vom entstandenen Kochsalz abfiltrirte Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, während die Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge an Aether einen nach Verjagung des Aethers krystallisirenden Körper abgibt. Das Oel wurde zuerst im Vacuum, dann unter gewöhnlichem Druck destillirt und erwies sich der Hauptsache nach als Gemisch von Essigsäure und Capronitril. Die krystallisirende Substanz, welche grosse, glänzende, bei 96° schmelzende Blätter bildet, war Capronamid. (Gefunden 62.30 pCt. C, 11.11 pCt. H, 12.51 pCt. N; berechnet 62.60 pCt. C, 11.30 pCt. H, 12.18 pCt. N.) Beiläufig sei bemerkt, dass das Capronitril aus Gährungsamylalkohol bereitet worden war.

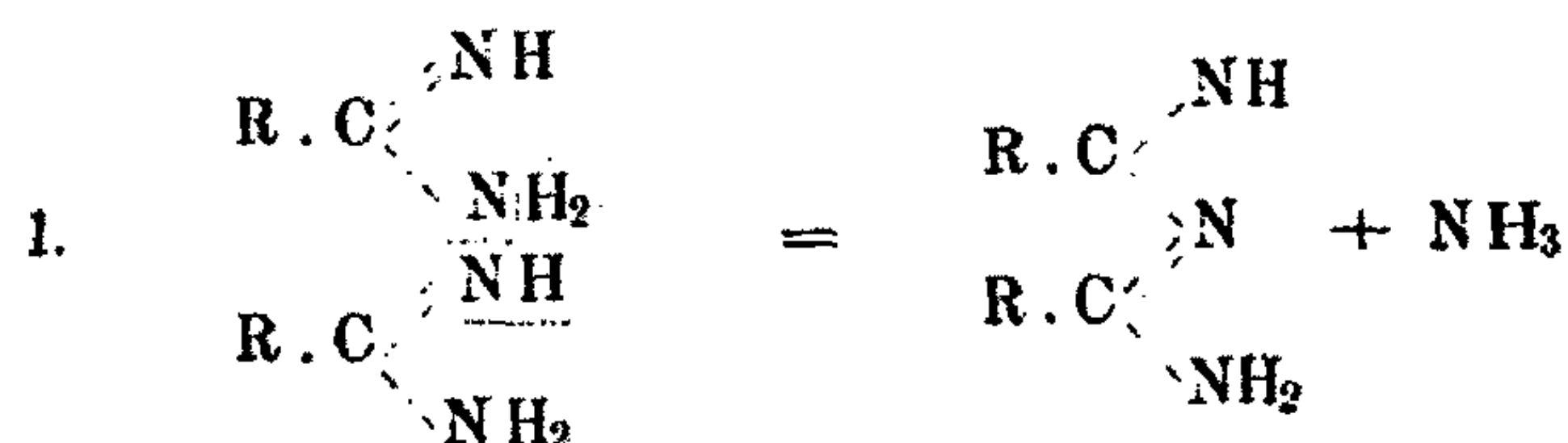
Stellen wir die bisher gewonnenen Resultate über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidine zusammen, so sehen wir, dass nur beim Formamidin und auch bei diesem nur zum grösseren Theil die Reaction glatt verläuft, d. h. dass das Amidin einfach acetyliert wird. Aber schon beim Formamidin zum kleineren, beim Acetamidin zum bei weitem überwiegenden Theil, vollständig aber bei den höheren Amidinen wirkt das Essigsäureanhydrid Ammoniak entziehend. Aus

Capronamidin $C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$ entsteht, indem ein NH_3 aus 1 Mol.

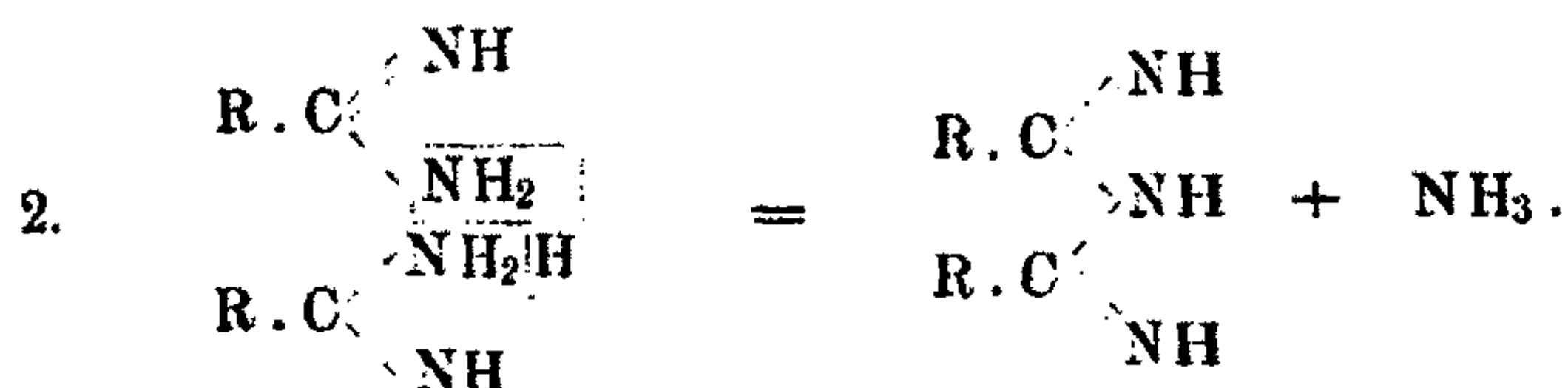
Amidin abgespalten wird, Capronitril. Dagegen wird beim Formamidin zum Theil, beim Acetamidin und Propionamidin vollständig stets aus je 2 Mol. Amidin ein Ammoniak abgespalten. Denn

Formamidin lieferte $C_5H_9N_2O_2 =$ Diacetylformamidin
und $C_8H_{11}N_3O_3 =$ Triacetylformamidil,
Acetamidin lieferte $C_3H_{11}N_3O =$ Anhydrodiacetylacetamidil
und $C_6H_8N_2O =$ Anhydrodiacetylacetamidin,
Propionamidin lieferte $C_8H_{13}N_3 =$ Anhydroacetylpropionamidil,
Capronamidin lieferte $C_6H_{11}N =$ Capronitril.

Eine derartige Ammoniakabspaltung aus zwei Amidinmolekülen können wir uns in zweierlei Weise vor sich gehend denken; entweder nach der Gleichung

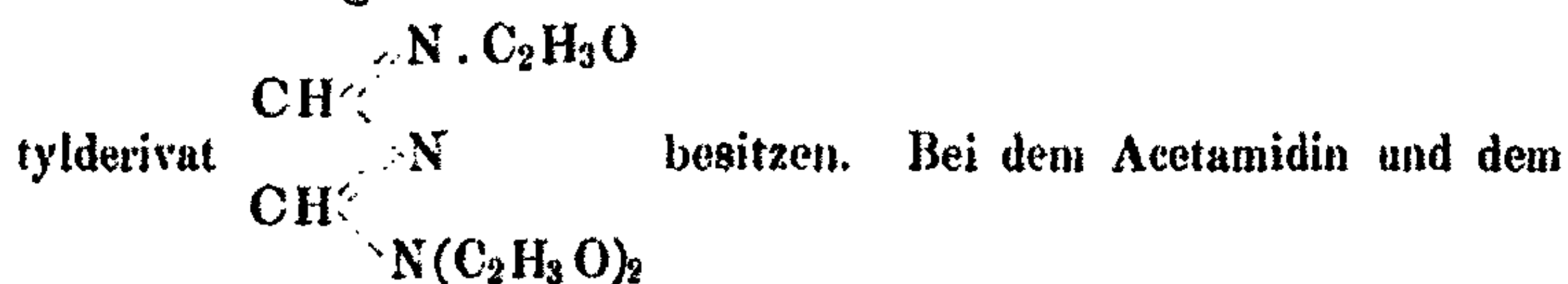


oder



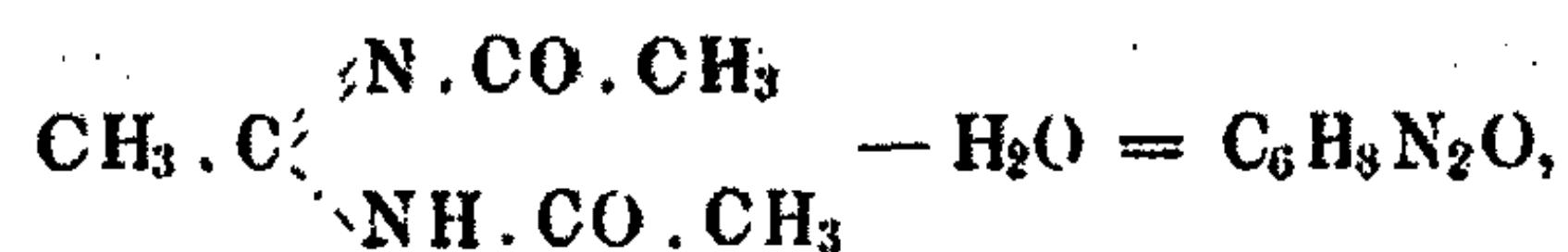
Bei der ausserordentlich grossen Beweglichkeit der Imidgruppe in den Imidoäthern und den Amidinen gegenüber der verhältnissmässig grossen Stabilität der Amidgruppe glaube ich die in Gleichung 1) gewonnene Constitutionsformel als die vorläufig wahrscheinlichere annehmen zu müssen. Solche etwa als Amidile zu bezeichnenden Grundsubstanzen würden durch das Essigsäureanhydrid zunächst acetyliert werden, und wenn der aus Formamidin erhaltenen Verbindung $C_8H_{11}N_3O_3$ der in Gleichung b) Seite 173 angedeuteten Reaction

ihre Entstehung verdankt, so würden wir in ihr das normale Triace-

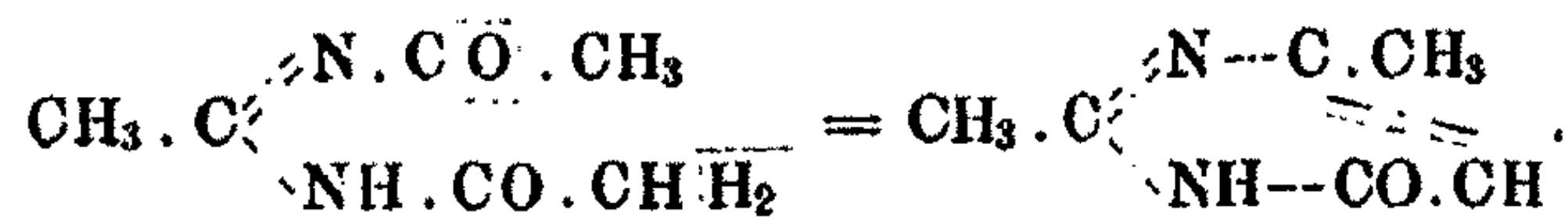


Propionamidin findet jedoch zugleich eine Anhydrisierung der zuerst entstandenen Acetylverbindung statt. In welcher Weise die Wasserabspaltung erfolgt, ist nach den bis jetzt bekannten Thatsachen nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

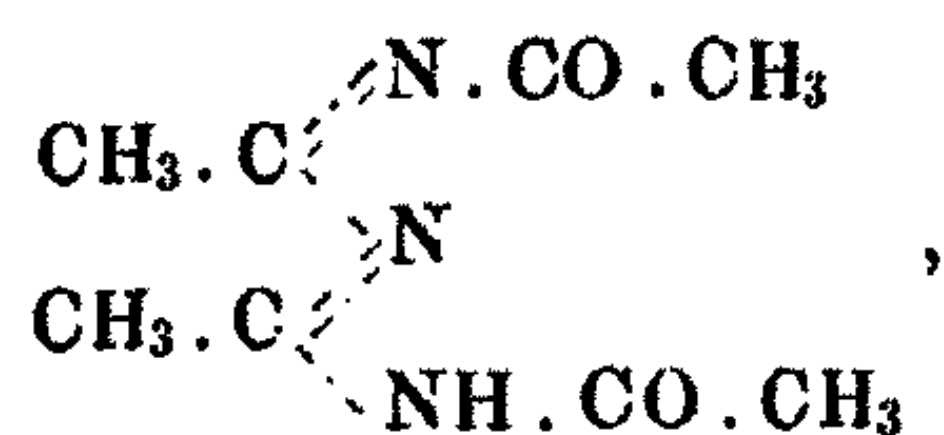
Die aus Acetamidin in kleinerer Menge entstehende Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, ist jedenfalls durch Wasserabspaltung aus dem Diacetylacetamidin entstanden:



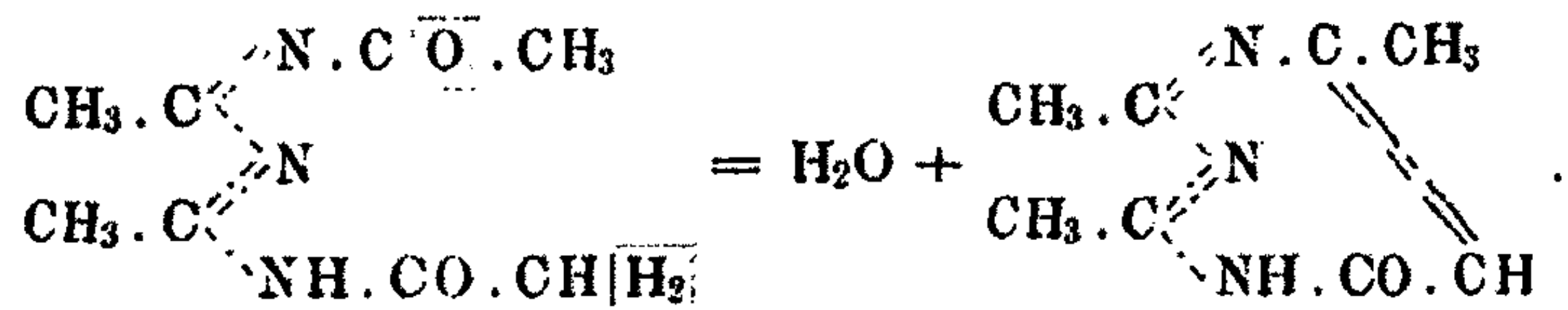
folglich muss Wasserstoff aus einem der drei Methyle an der Bildung des Wassermoleküls sich beteiligt und zu einer ringförmigen Bindung Veranlassung gegeben haben. Wahrscheinlich ist die ringförmige Bindung in folgender Weise entstanden:



Ferner ist die als Hauptprodukt aus Acetamidin entstehende Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ jedenfalls durch Anhydrisierung des Diacetylderivats des Acetamidils [$2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_3$] gebildet worden, es würde demnach unter Zugrundelegung der oben entwickelten Formeln für die Amidile aus dem Diacetylacetamidil,



bei der Wasserabspaltung die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ nach der Gleichung entstanden sein:



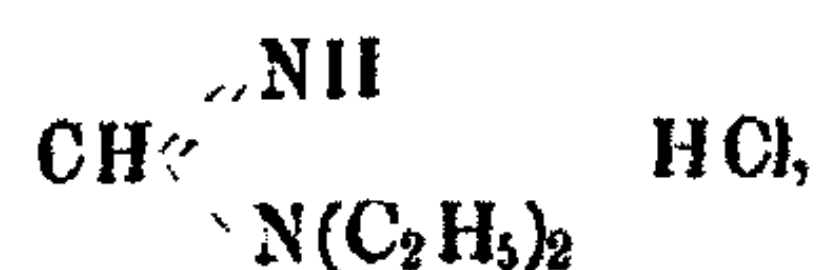
Endlich ist die Entstehung der aus Propionamidin entstehenden, früher beschriebenen Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ leicht durch Wasserabspaltung des Monacetylderivats des Propionamidils zu erklären:

48. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Wärme auf die salzsauren Amidine.

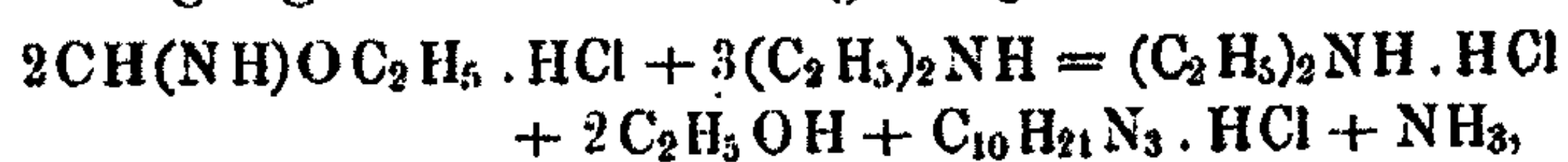
[Vorgetragen vom Verfasser.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Aminbasen auf salzsauren Formimidoäther¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Erwärmen von Diäthylamin mit dem Salz des Imidoäthers man nicht das erwartete salzsaure Diäthylformamidin,



sondern das Salz einer Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$ erhalte. Diese Base konnte nur aus dem Diäthylformamidin unter Abspaltung von Ammoniak entstanden sein. Um die Richtigkeit meiner früher ausgesprochenen Ansichten zu erproben, namentlich aber, um die Zusammensetzung dieser Base ganz ausser allen Zweifel zu setzen, habe ich in grösserer Menge Diäthylamin auf salzsauren Formimidoäther einwirken lassen. Wie früher habe ich in einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Diäthylamin 1 Molekül salzsauren Formimidoäther nach und nach gelöst und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Während ich aber früher nach achttägigem Stehenlassen die Flüssigkeit zur sicheren Vollendung der Reaction mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzte, habe ich diesmal mehrere Wochen gewartet und dann direct den Alkohol und das überschüssige Diäthylamin aus dem Wasserbade abdestillirt. Wenn die Reaction nach der in der erwähnten Abhandlung angenommenen Gleichung erfolgte:



so musste im Destillat Ammoniak nachzuweisen sein. In der That besaßen die ersten Antheile des Destillats starken ammoniakalischen Geruch, und als 10 ccm derselben mit concentrirter Salzsäure neutralisirt wurden, schieden sich in kurzer Zeit die charakteristischen Salmiakkrystalle in reichlicher Menge ab. Zum Ueberfluss wurde 1 Theil der Krystalle in das Platinsalz übergeführt und der Niederschlag sowohl durch seine Krystallform wie durch seinen Platingehalt (gefunden 43.32 pCt., berechnet 43.8 pCt.) als Platinsalmiak constatirt. Es findet also thatsächlich eine Abspaltung von Ammoniak statt.

Aus dem Destillationsrückstand krystallisirte nach dem Erkalten das salzsaure Diäthylamin in den charakteristischen grossen Blättern

¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 1647.

heraus¹⁾. Zu seiner völligen Abscheidung wurde das Filtrat mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers versetzt und längere Zeit sehr stark abgekühlt. Hierbei schieden sich aber, wie mit der Lupe sehr deutlich zu erkennen war, ausser den dünnen Blättern in grosser Menge noch compacte glasglänzende, durchsichtige Prismen aus, welche durch wiederholtes Schlümmen mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 3 Theilen Aether von den leichten Blättern getrennt werden konnten. Diese Prismen zeigten sich sehr hygroskopisch und sehr leicht in Alkohol löslich und schmolzen bei 125°. Nach den Ergebnissen der Analyse waren diese Prismen das gesuchte salzsaure Salz des un-

symmetrischen Diäthylformamidins $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{HCl}$ (ge-

funden Cl = 26.45 pCt., N = 20.28 pCt., berechnet Cl = 26.0 pCt., N = 20.51 pCt.). Mit Platinchlorid gab dieses Salz einen aus gelbrothen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, bei 208—209° schmelzenden Prismen bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ (Pt gefunden 31.94 und 31.96 pCt., berechnet 31.91 pCt.). Dieses unsymmetrische Diäthylformamidin habe ich bei meinen früheren Untersuchungen nicht aufzufinden vermocht, weil es, wie wir bald sehen werden, durch die Anordnung des Versuches weiter zerlegt worden war.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat wurde vom Aether befreit, und als der Rückstand weder für sich längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt, noch nach Zusatz von Aether Krystalle ausschied, wurde er zunächst offen bei mässiger Wärme, dann im Vacuum eingedampft. Die zurückgebliebene, nicht mehr verdunstbare Flüssigkeit enthielt 19.52 pCt. Chlor, während Diäthylformamidinsalz 26.0 pCt., Diäthylaminsalz 33.33 pCt., dagegen das salzsaure Salz der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$ 16.17 pCt. Chlor erfordert. Da auf diesem Wege zu einem reinen Salz nicht zu gelangen war, wurde der mit Wasser verdünnte Rückstand in das Platinsalz verwandelt und dieses, obwohl es sofort den richtigen Schmelzpunkt (153°) zeigte, nochmals umkrystallisirt. Das von Neuem wiederholt analysirte Platinsalz erwies sich als thatsächlich nach der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ zusammengesetzt.

	Theorie	Versuch		Mittel
C	30.95	30.46	30.87	31.06
H	5.67	5.95	5.92	5.73
N	10.83	11.35	10.71	—
Cl	27.47	27.70	27.63	—
Pt	25.08	24.82	24.76	25.12
	100.00			
				30.80 pCt.
				5.87 »
				11.03 »
				27.67 »
				24.88 »
				100.25 pCt.

¹⁾ Ich freue mich, hierbei endlich Gelegenheit zu haben, um ein Versehen in meiner vorigen Abhandlung richtig zu stellen. Ich habe nämlich dort das

Um das Chlorhydrat selbst zu gewinnen, wurde eine beträchtliche Menge Platinsalz heiss mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Es zeigte sich jedoch bald, dass hierbei wahrscheinlich durch die freie Säure tiefgreifende Zersetzung eingetreten war, denn es schieden sich aus der stark eingeeengten Flüssigkeit Salmiak und Diäthylaminchlorhydrat ab.

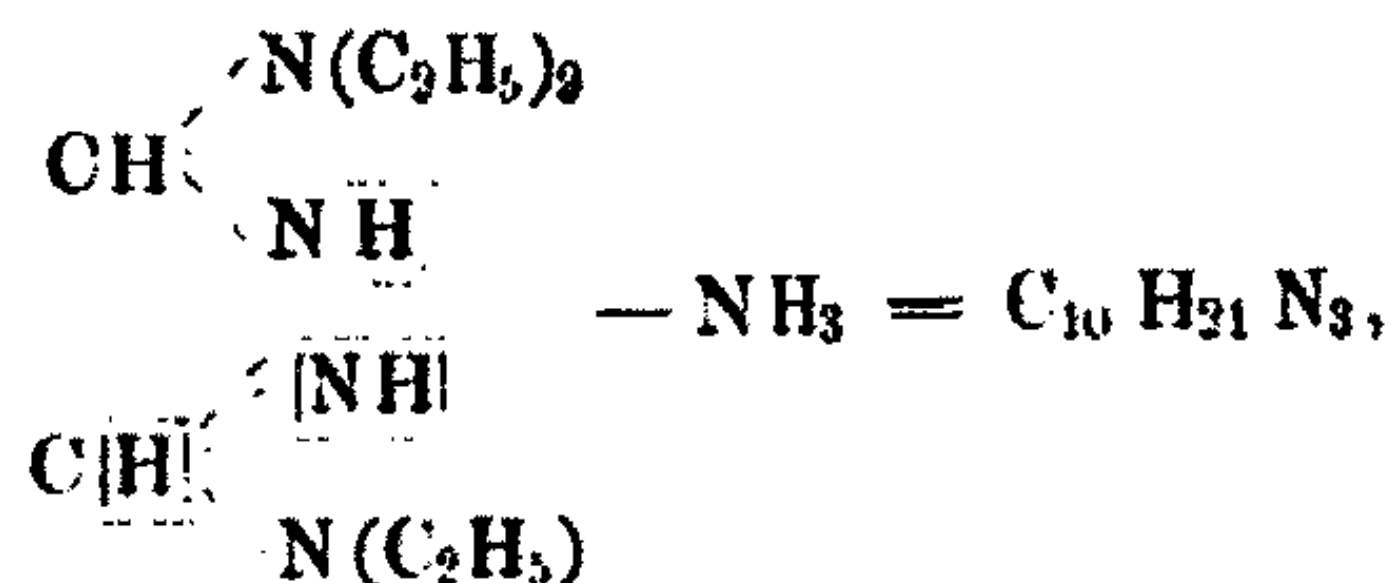
Das Platinsalz aber, welches erst bei längerem Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von Platinsalmiak zersetzt, kann bequem aus Wasser umkrystallisirt werden. Ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, schmilzt es beim Erwärmen mit Wasser zunächst zu einer gelbrothen, langsam nur sich lösenden Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten in langen spiessigen, büschelförmig vereinigten, flachen Prismen ab, die bei 153° schmelzen.

Es entstehen demnach bei der Einwirkung von Diäthylamin auf salzsauren Formimidoäther Ammoniak, salzsaures Diäthylamin, salzsaures Diäthylformamidin und das salzsaure Salz der Base $C_{10}H_{21}N_3$. Mein früherer Misserfolg in der Auffindung des salzsauren Diäthylformamidins konnte nur darauf beruhen, dass ich das Reactionsproduct zu lange erwärmt hatte. Zur Bestätigung dieser Annahme habe ich salzsaures Diäthylformamidin in Alkohol gelöst und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei konnte mit Leichtigkeit die langsame Entwicklung von Ammoniak beobachtet werden. Als ich dann statt des Diäthyl-

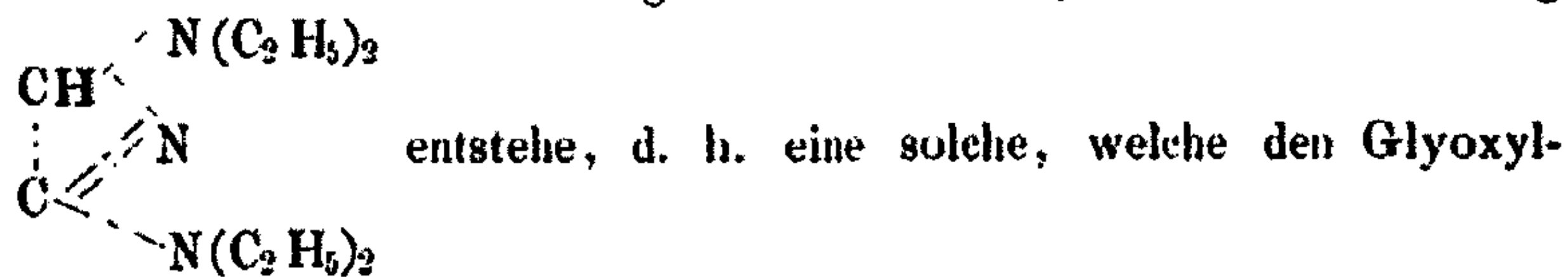
formamidins das salzsaure Formamidin selbst $CH_2 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} HCl$ in alko-

holischer Lösung zum Kochen erhitzte, entwichen Ströme von Ammoniak, und die im Vacuum verdampfte Flüssigkeit war in keiner Weise mehr zum Krystallisiren zu bringen. Als sie darauf mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, welche chlorhaltig sich erwies, nach dem Verdunsten des Aethers mit Platinchlorid versetzt wurde, begannen erst nach einigen Stunden Krystalle sich auszuscheiden, die jedoch nichts anderes als Platinsalmiak waren. (Gefunden Pt = 43.52 pCt., berechnet 43.8 pCt.) Anfangs vermehrte sich der Niederschlag langsam, nach mehreren Tagen war jedoch eine starke Abscheidung von metallischem Platin eingetreten. Es hatte sich demnach die zuerst entstandene Base in Ammoniak und eine leicht oxydirbare Substanz zersetzt. Allein diese Zersetzung der Formamide beim Kochen mit absolutem Alkohol scheint mir von so hohem Interesse zu sein, dass ich diese Reaktion weiter verfolgen werde. Denn vergegenwärtigen wir uns, wie die Base $C_{10}H_{21}N_3$ aus unsymmetrischem Diäthylformamidin überhaupt entstehen kann:

salzsaure Diäthylamin als »anscheinend noch nicht beschrieben« bezeichnet und übersehen, dass es von Wallach in diesen Berichten XIV, 748 und in den Annalen 214, 275 genau beschrieben worden ist.



so erkennen wir, dass ein H einem der beiden CH entnommen werden muss. Alsdann aber liegt es am nächsten, dass eine Verbindung



säurekern $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C} \end{array}$ enthält. Erinnern wir uns, dass bei der Darstellung

der Formimidoäther bei Gegenwart überschüssigen Alkohols keine Spur der Imidoäther sich bildet, sondern dass dabei neben anderen

Zersetzungsproducten vor Allem Diäthylglyoxylsäureäther $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}(\text{O C}_2\text{H}_5) \end{array}$

und Diäthylglyoxylsäureamid $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ entsteht, so gewinnt die

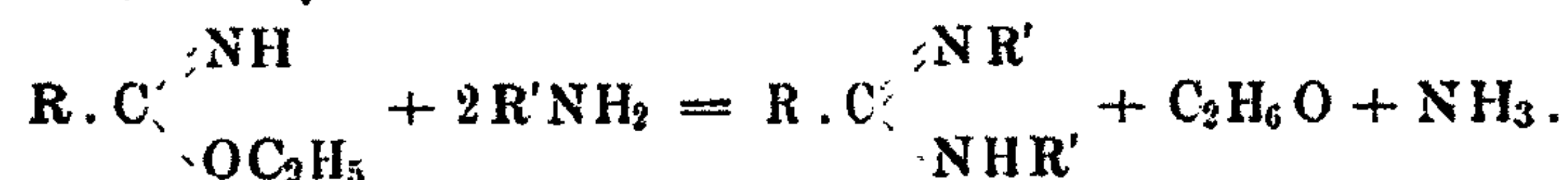
obige Annahme sehr viel an Wahrscheinlichkeit. Jedoch müssen weitere Versuche lehren, ob dieselbe der Wahrheit entspricht.

49. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther. Azidine.

[Vorgetragen vom Verfasser.]

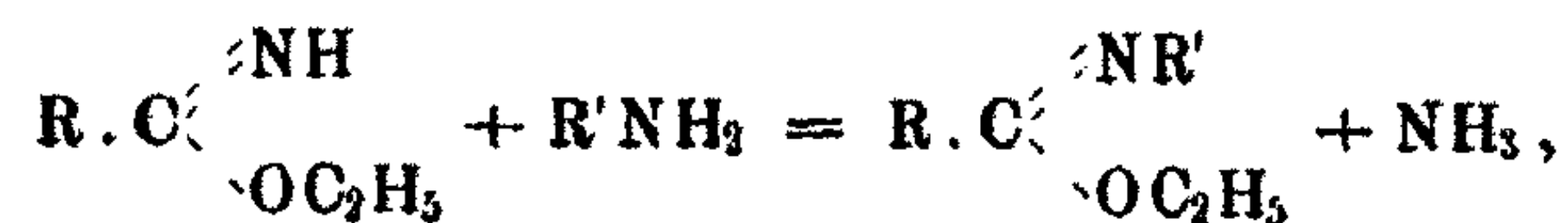
(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bequeme und ergiebige Methode, welche V. Meyer vor Kurzem¹⁾ zur Darstellung des Phenylhydrazins veröffentlicht hat, hat mich veranlasst, diese interessante Base, welche in ihren Reactionen sich wie eine primäre Aminbase verhält, auf ihr Verhalten gegen die so sehr reactiven Imidoäther zu studiren. Bekanntlich erfolgt die Einwirkung aller primären Amine auf die salzsauren Imidoäther in der Weise, dass symmetrisch disubstituirte Amidine entstehen:

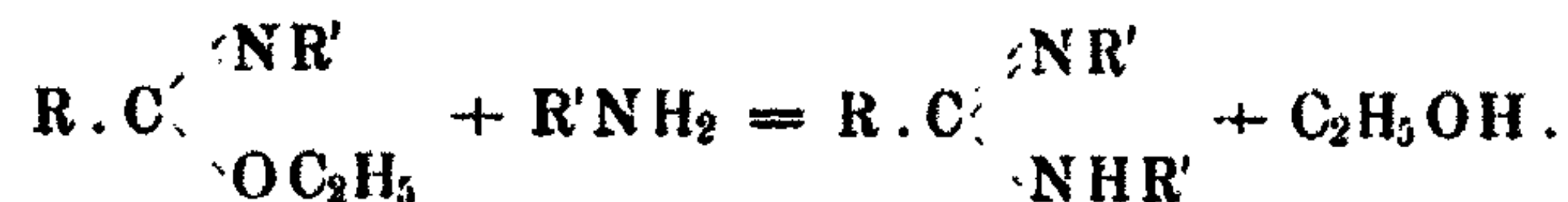


¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2976.

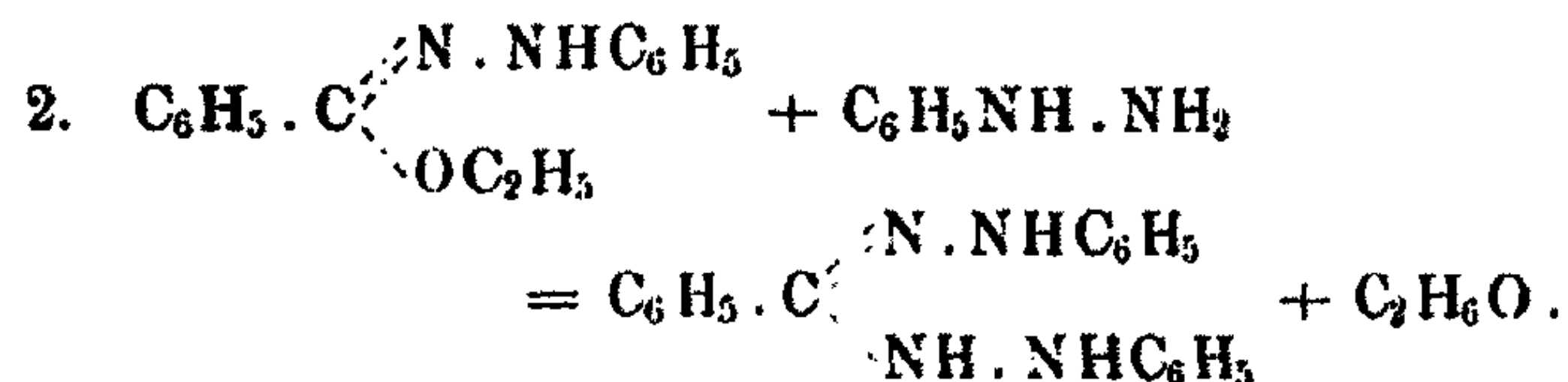
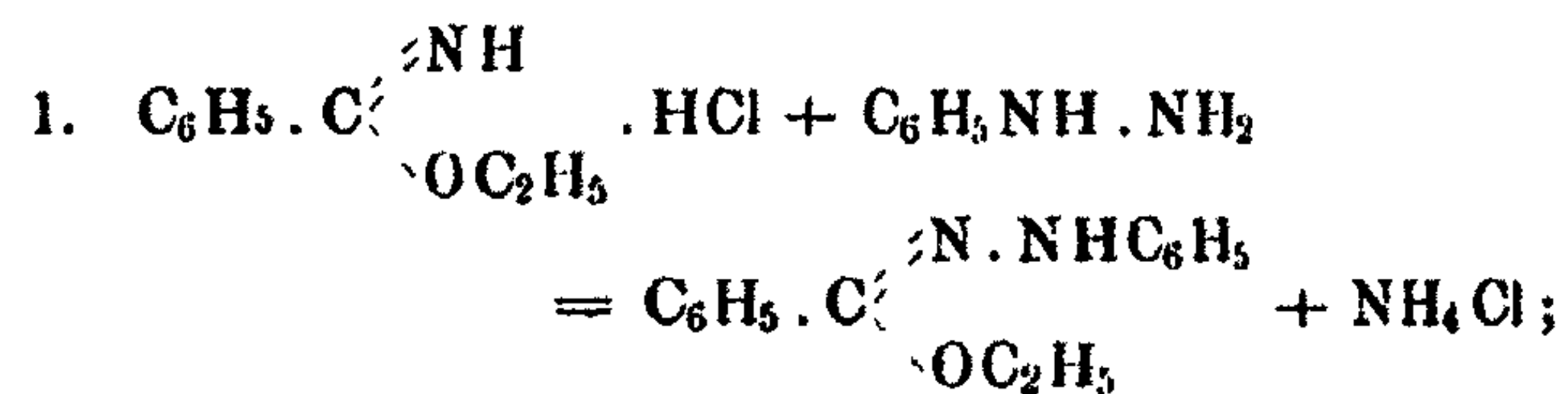
Diese Reaction verläuft jedoch, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen über die Imidoäther wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, mehr oder minder schnell in zwei auf einander folgenden Phasen. Zuerst wird die so sehr labile Imidogruppe durch den Aminrest ausgetauscht:



und dann erst wird die Oxyethylgruppe durch ein zweites einwerthiges Aminradical verdrängt:



Es war zu erwarten, dass mit Hilfe der Hydrazine analoge Umsetzungen vor sich gehen würden, und ich habe daher das Phenylhydrazin mit salzsaurem Benzimidoather, der mir gerade zur Verfügung stand, in alkoholischer Lösung einige Zeit zusammen stehen lassen. Hierbei sollten nach einander folgende zwei Reactionen vor sich gehen:

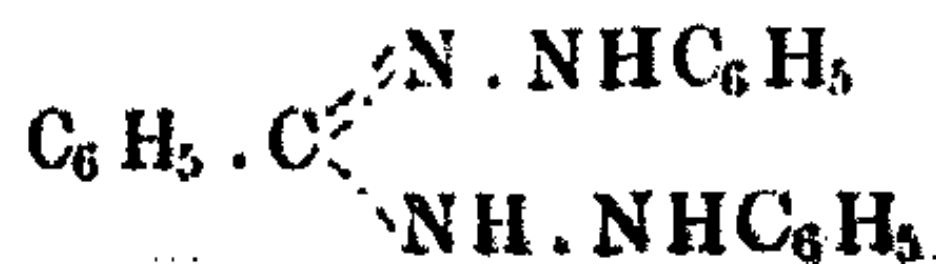


Die erste Klasse von Körpern, $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHR}' \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, würden im An-

schluss an die Bezeichnung »Imidoäther« etwa als »Izidoather« zu benennen sein, die zweite Klasse als »Azidine«. Man sieht leicht, dass namentlich die zweite Klasse den Hydrazoverbindungen sich anschliesst, nur dass in ihnen eins oder beide aromatischen Radicale durch solche der Fettreihe ersetzt wären.

In der That beobachtet man auf Zusatz einer absolut alkoholischen Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen Phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Imidoäther in kurzer Zeit reichliche Abscheidung von Salmiak. Ich habe aber bis jetzt die Reaction in diesem Stadium nicht unterbrochen, sondern vielmehr nach 24 stündigem Stehen die Flüssigkeit noch einige Zeit gelinde erwärmt und warm filtrirt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nimmt dabei all-

mählich eine immer intensivere Rothfärbung an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich lange, tief rothgefärbte Nadelbüschel aus, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich sind. Zur völligen Trennung vom Salmiak wurde die Krystallmasse in kaltem Benzol gelöst, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die dunkelrothen Nadeln, welche beim Trocknen sich innig verfilzen und nach dem Trocknen stark elektrisch sind, besitzen goldgelben Metallglanz und schmelzen bei circa 170°. Wegen der tiefen Färbung der Substanz lässt sich der Schmelzpunkt nicht scharf beobachten. Der Analyse nach besitzt die Substanz die erwartete Zusammensetzung



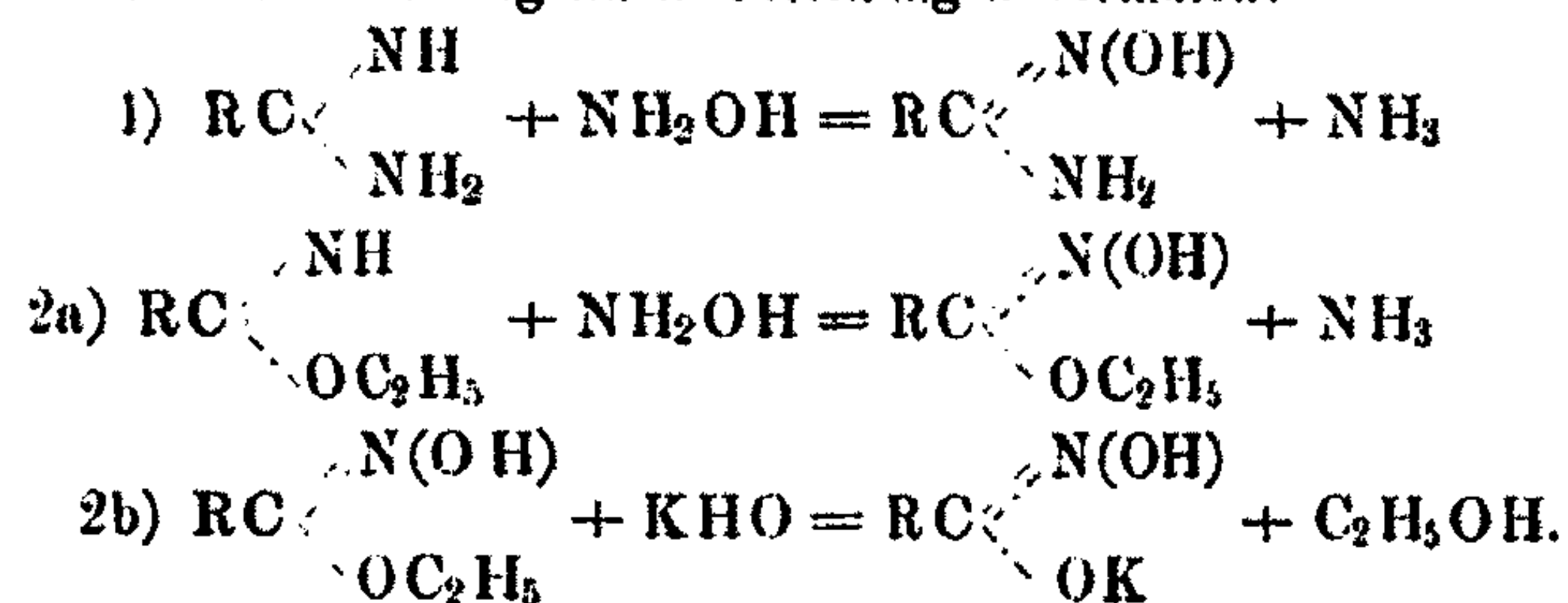
und würde als Benzenyldiphenylazidin zu bezeichnen sein. (Gefunden: Kohlenstoff 76.00 pCt., Wasserstoff 7.01 pCt., Stickstoff 18.55 pCt.; berechnet: Kohlenstoff 75.50 pCt., Wasserstoff 5.96 pCt., Stickstoff 18.54 pCt.) Ob die intensive Färbung der Substanz eigenthümlich ist, wie ich vorläufig anzunehmen berechtigt bin, da sie durch schwach oxydirende Stoffe, wie Eisenchlorid, nicht intensiver wird, oder ob sie trotzdem von geringen Beimengungen veränderter Substanz herrührt, sollen weitere Versuche entscheiden. Ich habe die Absicht, diese interessante Reaction auf andere Imidoäther und andere Hydrazine auszudehnen und gebe diese kurze Notiz, um mir ein ungestörtes Arbeiten nach dieser Richtung hin zu sichern.

50. A. Pinner: Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoäther und die Amidine. Acidoxime.

(Eingegangen am 1. Februar 1884; mitgetheilt i. d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

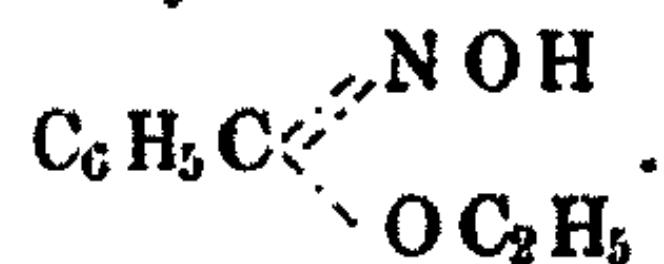
Durch die schönen Untersuchungen von V. Meyer ist das Hydroxylamin wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit zu einem vielfach benutzten Reagens emporgestiegen und die Wissenschaft durch eine der interessantesten Körperklassen, die Oxime, bereichert worden. In Aldehyden und Ketonen wird bekanntlich mit grösster Leichtigkeit der Sauerstoff der CO-Gruppe durch die Oximidogruppe N(OH) ausgetauscht. Aber die Säuren und deren nächste Derivate, die Ester und Amide, widerstehen der Einwirkung des Hydroxylamins. Um diese Lücke auszufüllen habe ich versucht, ob nicht die so sehr labile Imidgruppe der Imidoäther und der Amidine durch Hydroxylamin in die Oximidogruppe umgewandelt werden kann, so dass zunächst Oximidoäther und Oxamidine hergestellt und dann durch vorsichtige Verseifung

der Aether die Säuren selbst gewonnen werden könnten. Die Reactionen würden alsdann nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Diese den Säuren entsprechenden Oximidoverbindungen würden vielleicht als Acidoxime zu bezeichnen sein, im Anschluss an die Nomenclatur von V. Meyer »Aldoxime« und »Ketoxime«.

So weit meine Versuche ergeben haben, lassen sich sowohl aus den Amidinen wie aus den Imidoäthern die entsprechenden Oximidoverbindungen mit äusserster Leichtigkeit in von der Theorie verlangten Ausbeuten gewinnen. Ich habe bis jetzt nur den Benzimidooäther und das Benzamidin mit Hydroxylamin behandelt. Salzsaures Hydroxylamin wurde in Wasser gelöst, dazu die äquivalente Menge freier Benzimidooäther und so viel Alkohol hinzugefügt, dass eine klare Lösung entstand, nach einigen Tagen die noch mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine farblose Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirbar war und deshalb ohne weitere Reinigung analysirt wurde. Sie erwies sich als Benzoximidoäther,



(Gefunden C = 65.41 pCt., H = 7.28 pCt., N = 8.56 pCt.; berechnet C = 65.45 pCt., H = 6.67 pCt., N = 8.48 pCt.) Ich beabsichtige zunächst diesen Oximidoäther durch verdünnte Kalilauge zu zersetzen, um so zu der Benzacidoximsäure zu gelangen.

Ferner wurde eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Menge von salzsaurem Benzamidin vermischt, dazu so viel Sodalösung gefügt, als zur Zersetzung des Hydroxylaminsalzes erforderlich ist und einige Tage stehen gelassen. Alsdann wurde noch eine gleiche Menge Sodalösung hinzugesetzt, um etwa entstandenes Oxamidinsalz in Freiheit zu setzen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers hinterblieb ein schnell krystallisirender Rückstand, der aus verdünntem Weingeist in grossen durchsichtigen Platten krystallisirt und durch die Analyse als das erwartete Benzoxamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N(OH)} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$

sich erwies. (Gefunden C = 61.31 pCt., H = 6.08 pCt., N = 20.42 pCt., berechnet C = 61.71 pCt., H = 5.88 pCt., N = 20.59 pCt.)

Das Benzoxamidin hat dieselbe Zusammensetzung wie das im vorigen Heft von Tiemann¹⁾ beschriebene Additionsproduct von Hydroxylamin und Benzonitril. Im Allgemeinen stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung mit den von Herrn Tiemann für sein Additionsproduct gegebenen überein, und ich würde nicht anstehen, schon jetzt beide für mit einander identisch zu erklären, wenn nicht eine erhebliche Differenz im Schmelzpunkt beider Substanzen vorhanden wäre.

Herr Tiemann giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung als bei 70° liegend an, während ich für das Benzoxamidin den Schmelzpunkt von 80° gefunden habe. Wenn sich beide Körper als nicht identisch erweisen sollten, so würde Herr Tiemann das interessante Isomere

des Benzoxamidins $C_6H_5C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NHOH} \end{matrix}$ in Händen haben.

Bei Ausführung der in den vorliegenden Abhandlungen beschriebenen Versuche bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Bissinger und Albrecht unterstützt worden.

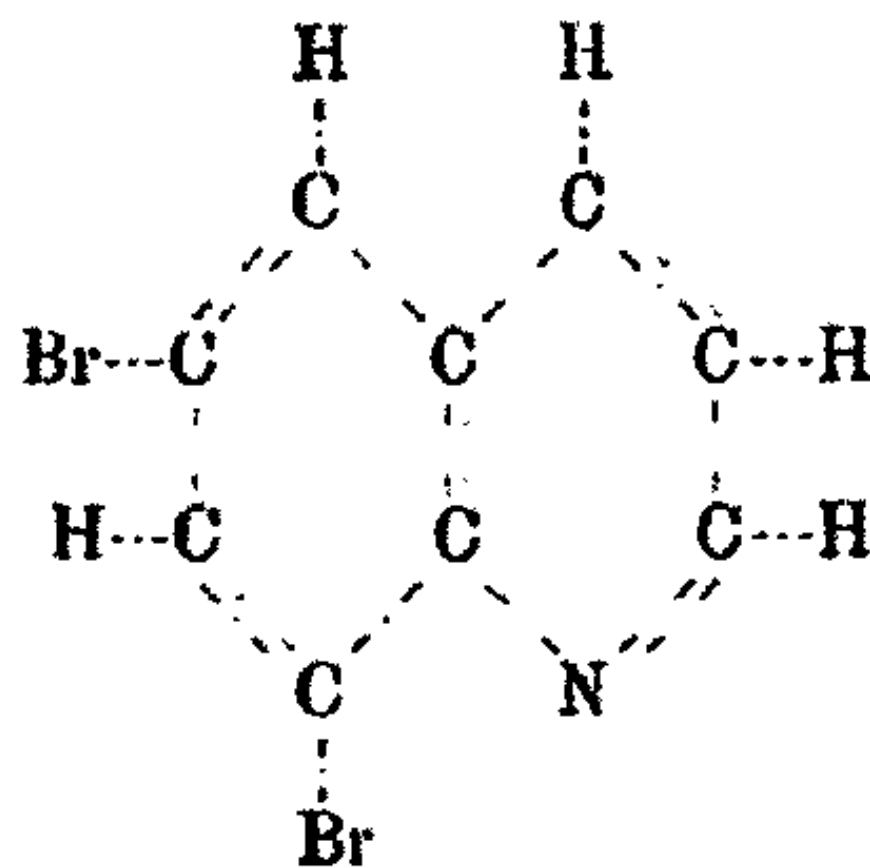
Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

51. Sigmund Metzger: Ueber Paradibromchinolin.

[Mittheilung aus dem Laborat. des technologischen Instituts der Universität Würzburg. — No. 1.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind 2 Dibromchinoline bekannt und zwar das von La Coste durch direkte Einwirkung von Brom auf salzsaures Chinolin erhaltene α -Dibromchinolin²⁾, von dem man die Stellung der Bromatome nicht kannte, und das von demselben Autor gewonnene Meta-dibromchinolin³⁾, dessen Constitution durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 123.

²⁾ Diese Berichte XIV, 917.

³⁾ Diese Berichte XV, 559.

Es wurde versucht¹⁾, ein weiteres Dibromchinolin zu gewinnen, in welchem die Stellung der Bromatome durch die Synthese festgestellt war. Als Ausgangsmaterial diente der innerhalb eines Grades (80—81°) siedende Antheil krystallisirten Benzols des Handels. Das Benzol wurde bei Siedehitze nach dem von Riess²⁾ modificirten Riche und Berard'schen Verfahren der Einwirkung der 8fachen Menge Broms ausgesetzt und das gereinigte, bei 89° schmelzende Paradibrombenzol durch Eintragen in kochende, concentrirte Salpetersäure nitriert³⁾. Das dadurch gewonnene Mononitroparadibrombenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das so erhaltene Paradibromanilin nach der Skraup'schen Synthese in Paradibromchinolin übergeführt. 51 g Paradibromanilin wurden mit 12 g Nitrobenzol, 60 g Glycerin und 50 g englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben über freiem Feuer erhitzt. Nach 5—10 Minuten langem Erhitzen gerieth das Reaktionsgemisch in stürmisches, ziemlich lange andauerndes Sieden; durch weiteres (5stündiges) Erwärmen wurde die Einwirkung so weit geführt, dass nur wenig unzersetztes Nitrobenzol in der Reaktionsmasse vorhanden war. Auch hier zeigte sich, dass die von La Coste⁴⁾ in Vorschlag gebrachte Methode bezüglich der Verwendbarkeit des Nitrobenzols bei Chinolinsynthesen anstatt der der Amidoverbindung entsprechenden Nitroverbindung allgemeinerer Anwendung fähig ist.

Durch die mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnte Reaktionsmasse wurde ein kräftiger Dampfstrom geleitet, um unzersetztes Nitrobenzol überzutreiben. Die Quantität des so erhaltenen Nitrobenzols war äusserst gering, dagegen gingen bald mit den Wasserdämpfen im Kühlrohr erstarrende, farblose Krystallnadeln über, deren Schmelzpunkt bei 127—129° lag. (Paradibromanilin schmilzt bei 50—51°.) Es wurde versucht, das erwartete Dibromchinolin nach dem Versetzen der sauren Lösung mit Natriumhydroxyd bis zum Eintritt der alkalischen Reaction, wobei eine grosse Masse harzartiger Substanz abgeschieden wurde, durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen zu gewinnen. Die dabei erhaltene Menge Dibromchinolin war jedoch so gering, dass von einer weiteren Gewinnung durch diese Methode Abstand genommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Schicht abgezogen und der Aether davon abdestillirt, wobei eine braune, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse zurückblieb, welche fraktionirt mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Der erste alkoholische Auszug war tief dunkelbraun gefärbt und hinter-

¹⁾ Ber. d. chem. Gesellsch. Würzburg XIX, 22.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 161.

³⁾ Meyer und Stüber, Ann. Chem. Pharm. 165, 180.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 558.

liess beim Verdunsten des Alkohols hauptsächlich harzartige Massen. Obgleich fast sämtliches Nitrobenzol in Reaktion getreten war, wurde kein Chinolin erhalten, so dass auch dieser Versuch zu Gunsten der von Döbner und v. Miller¹⁾, sowie von La Coste²⁾ ausgesprochenen Ansicht spricht, nach welcher bei der Chinolinsynthese in erster Linie das Anilin in Reaktion tritt, während dem Nitrobenzol eine mehr oxydirende Wirkung zukommt.)

Die späteren alkoholischen Auszüge zeigten eine um so hellere Farbe, je weiter sie von dem erst erhaltenen abstanden und hinterliessen beim Verdunsten des Alkohols Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren (aus Alkohol) bei 127—129° constant schmolzen. Trotzdem sich die Substanz aus der alkoholischen Lösung in weissen Nadeln abschied, konnte dieselbe doch nicht rein weiss erhalten werden.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es, auf eine unten zu besprechende Methode (mit $K_2Cr_2O_7$), die Krystalle vollständig farblos, vom Schmelzpunkt 127—128°, zu erhalten.

Das Paradibromchinolin krystallisirt in langen, weissen Nadeln, lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben, schmilzt bei 127—128° und ist unzersetzt flüchtig. Es ist fast unlöslich in Wasser, ätzenden wie kohlen sauren Alkalien, leicht löslich in Säuren, Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin u. s. w. Das salzsaure Salz, $C_9H_5Br_2N.HCl$, krystallisirt in kleinen, verhältnissmässig breiten Nadeln, die schon durch kaltes Wasser eine Zersetzung in Salzsäure und freie Base erleiden.

Das durch Wasser ebenfalls leicht zersetzbare Pikrat krystallisirt in langen, schön gelben Nadeln.

Behufs Analyse der erhaltenen Verbindung wurde zunächst eine von Jacobsen und Reimer³⁾ in Vorschlag gebrachte Methode angewandt, nämlich Glühen des Chromates und Wägen des zurückgebliebenen Chromoxydes.

Das chromsaure Salz bildet im frisch gefüllten Zustande ein mikrokrySTALLINISCHES, lebhaft orangerotes Pulver. 0.2398 g des im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Chromats hinterliessen beim Glühen im Porzellanschiffchen 0.0458 g Chromoxyd.

Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_5Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$		
Cr_2O_3	19.19	19.10 pCt.

Paradibromchinolinchromat wird schon durch kaltes, viel leichter durch warmes Wasser zersetzt in freie Base und Chromsäure. Auf diese Thatsache wurde eine Reinigungsmethode gegründet, da zu er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2815.

²⁾ Diese Berichte XV, 558.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1034.

warten war, dass die Chromsäure oxydierend wirke auf die sonst schwer zu beseitigenden geringen Mengen braungefärbter Substanz. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollkommen. Das Dibromchinolin wurde in salzsaurer Lösung mit Kaliumbichromatlösung gekocht, dann wurde Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion zugesetzt. Die hierbei in Flocken sich abscheidende Substanz wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit siedendem Alkohol behandelt, wobei schmutzig grünes Chromoxyd zurückblieb, während die Lösung beim Verdunsten des Alkohols Krystalle hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren (aus absolutem Alkohol) rein weiss vom Schmelzpunkt 127° bis 128° erhalten wurden.

Von der leichten Zersetzbarkeit des Paradibromchinolinchromates wurde weitere Anwendung gemacht zum Zwecke der Gewinnung des Dibromchinolins selbst. Bei der Extraktion mit Aether wurde aus dem mit Natronlauge versetzten Reaktionsgemisch verhältnissmässig wenig Dibromchinolin erhalten. Da weder unzersetztes Dibromanilin noch viel unverändertes Nitrobenzol vorhanden war, erschien die Annahme gerechtfertigt, es könnten die auf Zusatz von Natronlauge abgetrennten Massen Paradibromchinolin mit niedergerissen haben, welches von denselben mechanisch eingehüllt und so der auflösenden Wirkung des Aethers unzugänglich geworden war. Die harzartigen Massen wurden mit Salzsäure erwärmt und die salzsaure Lösung, nachdem sie vom ungelösten Harz durch Filtration getrennt worden war, mit Kaliumbichromatlösung gekocht. Durch Zusatz von Natronlauge, Extraktion des erhaltenen Niederschlages mit Alkohol nach dem Auswaschen mit Wasser wurde dann noch eine reichliche Menge Paradibromchinolin erhalten.

Zum Zwecke der weiteren Untersuchung wurde die Platinchloriddoppelverbindung des chlorwasserstoffsäuren Salzes dargestellt, ein hellgelber, aus feinen Nadeln zusammengesetzter Niederschlag. (Die Bestimmung des eventuellen Wassergehaltes ging leider verloren und wird, sobald neues Material zur Verfügung steht, nachgemacht werden.)

0.2882 g der bei 100–105° getrockneten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0.0572 g Platin.

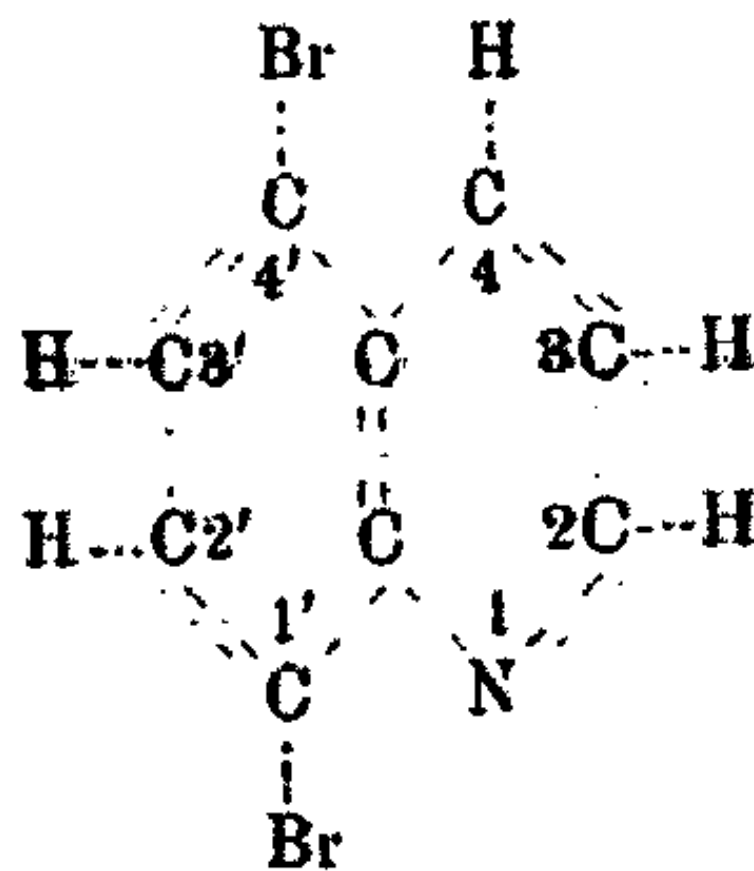
Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_5Br_2N \cdot HCl)_2 PtCl_4$		
Pt	19.78	19.35 pCt.

Auch bei der Platinchloriddoppelverbindung bewirkt Wasser eine Spaltung, indem sich Paradibromchinolin abscheidet, während Platinchlorid und Salzsäure in die wässrige Lösung eingehen.

Die vollständige Analyse des Dibromchinolins führte zu folgenden Zahlen:

Ber. für C ₉ H ₅ Br ₂ N		Gefunden				
		I.	II.	III.		
C ₉	108	37.63	37.77	—	—	pCt.
H ₅	5	1.74	2.01	—	—	»
N	14	4.88	—	5.09	—	»
Br ₂	160	55.75	—	—	55.95	»
	287	100.00.				

Die Constitution des Paradibromchinolins ist durch die Synthese festgestellt und wird durch folgendes Schema versinnlicht.



Dass das erhaltene Produkt verschieden ist von dem von La Coste (Schmp. 101°) geht schon aus der Synthese hervor. Das α -Dibromchinolin schmolz (nicht constant) bei 124—126°, krystallisirte ebenfalls in farblosen Nadeln und zeichnete sich durch die Unbeständigkeit seiner Platinchloriddoppelverbindung gegenüber Wasser aus. Ob die erhaltene Verbindung identisch ist mit dem von La Coste erhaltenen α -Dibromchinolin musste am sichersten der direkte Vergleich der beiden Verbindungen ergeben. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Chinolinchlorhydrat und Brom in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 180° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemenge wurde in der von La Coste angegebenen Weise mit verdünnter Salzsäure erwärmt, dann in Wasser gegossen, wobei sich die höher gebromten Chinoline nebst etwas Dibromchinolin abschieden.

Zur Gewinnung des Dibromchinolins selbst wurde ein etwas anderer Weg eingeschlagen, indem die salzsaure Lösung, anstatt dieselbe mit Aether zu extrahiren, mit geringen Mengen Natriumhydroxyd versetzt wurde, dass sie noch sauer reagirte. Das Dibromchinolin schied sich dabei fast vollständig aus. Zur Reindarstellung wurde es in Salzsäure gelöst, mit K₂Cr₂O₇ u. s. w. in analoger Weise behandelt, wie beim Paradibromchinolin. Die aus Alkohol rein weiss anschliessenden Krystalle schmolzen bei 128° und zeigten unter dem Mikroskope dieselben Formen wie Paradibromchinolin. Durch Eingiessen einer schwach salzsauren Lösung des Dibromchinolins in stark abgekühlte Lösungen von Platinchlorid und Kaliumbichromat wurden Niederschläge erhalten, die mit den in gleicher Weise beim Paradibrom-

chinolin dargestellten übereinstimmten, so dass aus diesen Thatsachen wohl die Identität der beiden Dibromchinoline gefolgert werden darf.

Es sollte der Versuch gemacht werden, die Bromatome gegen Cyangruppen auszutauschen, um dann die im Benzolkern substituirte Chinon-*p*-dicarbonsäure zu gewinnen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet La Coste's einzugreifen, wird vielmehr die Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure (N:COOH.COOH 1:1':4') aus Amidoterephthalsäure darzustellen versucht werden. Jene Säure könnte vielleicht mit Vortheil Verwendung finden, zu entscheiden, ob die Metachinolinbenzocarbonensäure eine wirkliche Metaverbindung (N:COOH 1:2') ist, oder vielmehr eine solche, in welcher die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 sich befindet. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der dem Stickstoff benachbarten COOH-gruppe der Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure würde eine Säure entstehen, welche die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 enthielte. Durch direkten Vergleich dieser Säure mit Skraup's Metachinolinbenzocarbonensäure liesse sich dann leicht eine Entscheidung in Bezug auf Identität oder Verschiedenheit der beiden Verbindungen treffen.

Würzburg, Januar 1884.

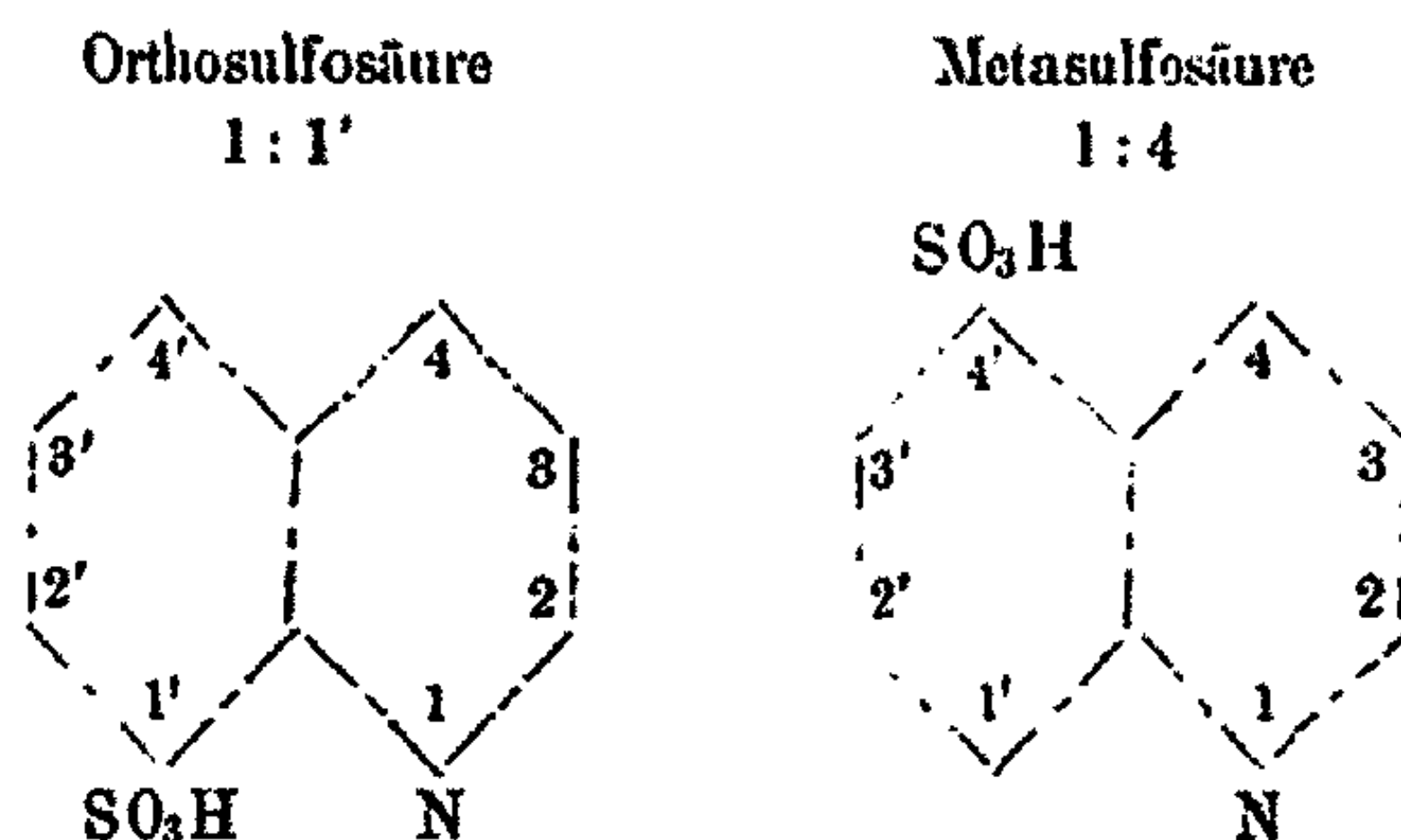
52. Joseph Happ: Ueber Parachinolinsulfosäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technolog. Instituts der Universität Würzburg. — No. 2.]

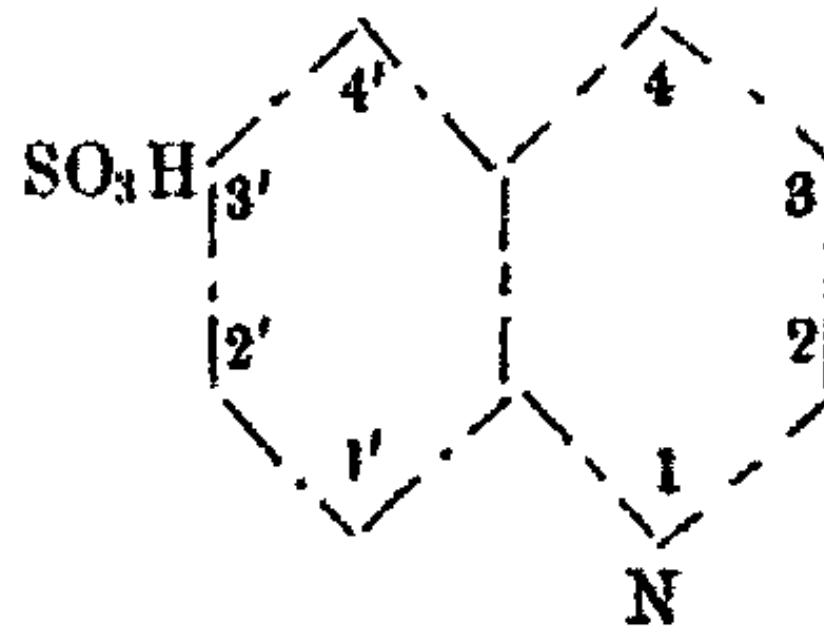
(Eingegangen am 16. Januar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Sulfosäuren des Chinolins sind bis jetzt 2 bekannt: die *o*- und *m*-Sulfosäure, die bei direkter Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin¹⁾ entstehen. Es kommen ihnen folgende Strukturen zu:



¹⁾ Lubavin, Ann. Chem. Pharm. 155, 313; Bedall und Fischer, diese Berichte XV, 684; La Coste, diese Berichte XV, 196.

Eine Parasulfosäure (1 : 3)



musste entstehen, wenn Sulfanilsäure mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhitzt wurde.

Zur Darstellung derselben wurden deshalb 75 g Sulfanilsäure, 24 g Nitrobenzol und 120 g englische Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Es wurde dann in bekannter Weise mit Wasser versetzt, das Nitrobenzol abgetrieben und die wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gesättigt. Das in Wasser lösliche, chinolinsulfosaure Baryum wurde vom Baryumsulfat getrennt und dann mit Schwefelsäure daraus die freie Sulfosäure gewonnen. Nach dem Eindampfen und längerem Stehenlassen wurde sie als Krystallbrei erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren (unter Behandeln mit Thierkohle) rein erhalten.

Sie bildet farblose, stark lichtbrechende, glänzende, harte, luftbeständige Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; Alkohol löst in der Kälte nur schwer, etwas leichter in der Wärme. Die wässrige Lösung ist zur Uebersättigung geneigt. Die Lösung röthet Lackmus und treibt Kohlensäure aus. — Die Säure schmilzt bei 260° noch nicht; auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt sie unter Aufblähen und unter Verbreitung von Chinolingeruch.

Die *p*-Chinolinsulfosäure krystallisirt mit 1½ Molekülen Wasser, das sie beim Erhitzen auf 120° abgibt:

Berechnet	Gefunden
11.4	11.7 pCt.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₆ (SO ₃ H)N
C	51.3	51.4	51.67 pCt.
H	3.6	3.4	3.35 »
N	—	—	6.69 »
S	15.5	—	15.31 »
O	—	—	22.98 »

Das Baryumsalz, dargestellt durch Sättigung der Säure mit Baryumcarbonat, scheidet sich aus wässriger Lösung in krystallinischen

Blättchen aus. — Das bei 120° getrocknete Salz ergab 24.4 pCt. Baryum; berechnet für $(C_9H_6SO_3N)_2Ba$: 24.6 pCt.

Das Kaliumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Kalilauge erhalten, bildet glänzende Tafeln. — In dem bei 120° getrockneten Salze wurden gefunden 15.5 pCt. Kalium; berechnet für $C_9H_6(SO_3K)N$ 15.8 pCt.

Das Natriumsalz, analog erhalten, krystallisirt in Spiessen. Gefunden (bei 120° getrocknet) 10.1 und 10.0 pCt. Natrium; berechnet 9.9 pCt. für $C_9H_6(SO_3Na)N$.

Ein Silbersalz, $C_9H_6(SO_3Ag)N$, wurde durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat erhalten; es scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in feinen, weissen Nadeln ab.

Gefunden: 33.7 und 34.2 pCt. Silber; berechnet 34.1 pCt. (Bei 120° getrocknet.)

Bei einem Versuche, dies Salz durch Umsetzung von sulfochinolinsaurem Ammonium mit Silbernitrat zu erhalten, resultirte eine gelatinirende Lösung; durch Abdampfen derselben zur Trockne, Auslaugen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser wurde ein ebenfalls in Nadeln krystallisirendes, saures Salz, $2(C_9H_6NSO_3Ag) \cdot C_9H_7NSO_3$, erhalten.

Gefunden: 24.4 und 25.8 pCt. Silber; berechnet 25.7 pCt. (Bei 120° getrocknet.)

Um ein Kupfersalz darzustellen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, doch ohne das gewünschte Resultat zu erreichen. Unter gleichzeitigem Auftreten von freier Chinolinsulfosäure schieden sich bald grün, bald blaugefärbte Kupferverbindungen aus, basische Salze, die nicht näher untersucht wurden.

Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Actzkali entsteht ein Oxychinolin, das mit Skraup's Paraoxychinolin identisch sein dürfte. Schmelzpunkt 193°.

Mit der Untersuchung dieses Oxychinolins und weiteren Versuchen bin ich noch beschäftigt.

Würzburg, Januar 1884.

53. Max Wiedemann: Beiträge zur Constitution des Brasilins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technolog. Instituts der Universität Würzburg. — No. 3.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung reinen Brasilins diene sogenanntes Rohbrasilin, in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt von Hrn. R. Geigy in Basel. Das hieraus erhaltene, reine Brasilin stellte vollkommen weisse, atlasglänzende, zarte Nadeln dar, welche sich jedoch trotz aller Vorsicht bei der Aufbewahrung etwas roth färbten.

Versuche wurden mit demselben hauptsächlich nach 2 Richtungen hin angestellt: erstens solche zur Eliminirung der Sauerstoffatome (durch Erhitzen des Brasilins mit Jodwasserstoffsäure und durch Destillation desselben mit Zinkstaub), dann zweitens solche zur Spaltung des Brasilins mittelst schmelzenden Aetzkalis.

Erhitzt man Brasilin ($C_{16}H_{14}O_5$) mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoff von 1.5 specifischem Gewicht in einer Retorte am Rückflusskühler mehrere Stunden lang, so erhält man einen Körper von der Formel $C_{16}H_{14}O_4$ (>Brasinol<), welcher gereinigt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver darstellt.

I. 0.1408 g Substanz = 0.0688 g H_2O und 0.3666 g CO_2

II. 0.1030 g » = 0.0487 g » » 0.2679 g »

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	71.01	70.97	71.11 pCt.
H	5.43	5.25	5.19 »
O	—	—	23.70 »

In Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten ist das Brasinol leicht löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Wasser, sowie in verdünnten Säuren.

Eine weitere Eliminirung von Sauerstoff gelingt durch 8—12 stündiges Erhitzen von Brasilin oder Brasinol mit Jodwasserstoff von 1.9 specifischem Gewicht und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° ; doch findet hierbei gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff statt. Es entsteht ein Körper, $C_{16}H_{26}O_3$ (oder $C_{16}H_{24}O_3$), ein rothbraunes, amorphes Pulver, das sich bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse ähnlich verhält wie das Brasinol.

I. 0.1060 g Substanz = 0.0936 g H_2O und 0.2813 g CO_2 .

II. 0.1103 g » = 0.0980 g » » 0.2936 g »

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{16}H_{26}O_3$;	für $C_{16}H_{24}O_3$
C	72.39	72.60	72.18	72.70 pCt.
H	9.83	9.88	9.77	9.10 »
O	—	—	18.05	18.20 »

Destillirt man Brasinol mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom, so scheint fast völlige Zersetzung einzutreten; es gelang nur äusserst geringe Mengen eines Körpers zu erhalten, der vielleicht einen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$, vorstellt, der indess trotz seiner Tendenz zur Krystallisation der geringen Menge wegen nicht von den anhaftenden Verunreinigungen völlig getrennt werden konnte.

I. 0.1318 g Substanz = 0.0764 g H_2O und 0.4426 g CO_2 .

II. 0.1346 g » = 0.0806 g » » 0.4480 g »

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{16}H_{14}$;	für $C_{16}H_{16}$
C	91.73	92.80	93.20	92.30 pCt.
H	6.44	6.66	6.80	7.70 »
	(1.83)	(0.54)	—	— »
	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Bei Zersetzung des Brasilins mit schmelzendem Aetzkali erhielten Liebermann und Burg¹⁾ Resorcin; aus Hämatoxylin erhielten Erdmann und Schultz²⁾ Ameisensäure. — Bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali (bei 240—250°) wurde von mir die Bildung von Ameisensäure und Essigsäure constatirt. (Das krystallisirte Silbersalz ergab 65.57 pCt. Ag, statt der berechneten 64.67 pCt.) In der bei höherer Temperatur (310—330°) erhaltenen Schmelze konnte nur Ameisensäure gefunden werden; hier wurde indess auch die Bildung von Resorcin beobachtet. (Schmp. 110°; Eisenchloridreaktion.)

0.1854 g Substanz = 0.0902 g H_2O und 0.4434 g CO_2 .

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(OH)_2$
C	65.21	64.45 pCt.
H	5.40	5.45 »
O	—	29.10 »

Weitere Spaltungsprodukte liessen sich mit einiger Sicherheit nicht constatiren.

Würzburg, Januar 1884.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1883.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 232.

54. Ludwig Medicus: Notiz zur Kenntniss des Acridins.

[Mittheilung aus dem Laborat. des technolog. Instituts der Universität
Würzburg. — No. 4.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in neuerer Zeit erfolgte Richtigstellung der Formel des Acridins veranlasst mich auf ein vor mehreren Jahren von mir dargestelltes salpetrigsaures Salz desselben zurückzukommen. Ich hatte damals aus Rohphenanthren durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Kaliumbichromat u. s. w. Acridin isolirt und liess auf das salzsaure Salz salpetrigsaures Kalium einwirken. Ich erhielt so eine in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt $150-151^{\circ}$, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt völlig auf ein Nitrosoacridin (älterer Formulirung) zu stimmen schien; die Stickstoffbestimmung ergab jedoch Zahlen, die zu keiner irgend wahrscheinlichen Formel stimmten. Durch Uebernahme meiner neuen Stellung war ich veranlasst, die Untersuchung liegen zu lassen, und will jetzt — wo die Formel des Acridins sicher ermittelt ist — nur kurz auf diese Verbindung zurückkommen.

Setzt man zur Lösung eines Acridinsalzes die Lösung eines salpetrigsauren Alkalis, so erhält man in der Kälte sofort einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Aus heissem Wasser krystallisirt diese Verbindung in hübsch gelben, langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $150-151^{\circ}$. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und schmilzt beim Erhitzen mit ungenügenden Wassermengen zu einem Oele zusammen, das beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. In Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Die Lösungen zeigen die Fluorescenz der Acridinsalze.

Die Elementaranalyse des bei $70-80^{\circ}$ getrockneten Salzes ergab:

	I.	II.	III.	Mittel
C	73.3	73.3	73.8	73.5 pCt.
H	4.8	4.7	4.7	4.7 »
N	10.1	9.9	—	10.0 »
O	—	—	—	(11.8) »

Die Formel der bei $70-80^{\circ}$ getrockneten Verbindung ist sonach $2(C_{13}H_9N) \cdot NO_2H \cdot H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C_{26}	73.8	73.5 pCt.
H_{21}	4.9	4.7 »
N_3	9.9	10.0 »
O_3	11.4	(11.8) »

Mehrere der Flüchtigkeit der Substanz halber nur schwierig auszuführende Wasserbestimmungen bei 70—80° ergaben für die aus Wasser krystallisirende Verbindung

I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
9.3	9.4	9.3	8.8	8.4	9.02 pCt. H ₂ O.

Die Formel $(C_{26}H_{18}N_2 \cdot NO_2H \cdot H_2O) \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ würde verlangen 9.6 pCt. H₂O, die Formel $(C_{26}H_{18}N_2 \cdot NO_2H \cdot H_2O) \cdot 2H_2O$ 7.8 pCt. Ich glaube — da bei der Flüchtigkeit der Substanz die Wasserbestimmung wohl zu hoch ausgefallen — letzterer Formel den Vorzug geben zu müssen. Die Verbindung verwittert im Exsiccator und scheint hierbei 2 Mol. H₂O abzugeben.

Da durch Zink und Salzsäure Acridin aus dieser Verbindung regenerirt wurde, constatirte ich noch, dass durch Alkalien Acridin (Schmp. 107°; C = 86.3 pCt.; H = 5.1 pCt.) und salpetrigsaures Salz gebildet wird, d. h. dass hier ein salpetrigsaures Salz des Acridins vorliegt.

Würzburg, im Januar 1884.

55. Ch. Ris und A. Weber: Ueber Derivate des β -Dinaphtylamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das β -Dinaphtylamin ist zuerst von Merz und Weith¹⁾ beschrieben worden; sie erhielten es durch Erhitzen von β -Naphtol mit Chlorzinkammoniak, auch entsteht es als Nebenprodukt bei der technischen Gewinnung des β -Naphtylamins und ist deshalb leicht in grösserer Menge erhältlich. Ausser der Acetyl- und Pikrinsäureverbindung²⁾ sind bis jetzt noch keine Derivate dieses Körpers bekannt; wir sind mit dem Studium solcher beschäftigt, und theilen im Folgenden einige Resultate mit.

Dinitro- β -Dinaphtylamin

wird erhalten durch Eintragen der Base in mit Eisessig verdünnte, kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Die Verbindung krystallisirt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1300.

²⁾ Diese Berichte XVI, 20.

aus Cumol in gelbrothen Nadeln bis feinen Prismen vom Schmelzpunkt 224—25°.

Tetranitro- β -Dinaphtylamin

entsteht in der Regel neben dem vorhergehenden Nitrokörper und fast ausschliesslich bildet es sich, wenn ohne Kühlung nitriert wird. In Benzol und Cumol ist das Tetranitro- β -Dinaphtylamin nur sehr schwer löslich, dagegen löst es sich leicht in siedendem Nitrobenzol, aus dem es beim Erkalten in gelben krystallinischen Körnern anschießt. Schmelzpunkt 285—286°.

Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure geht die Nitrirung weiter, wobei Produkte entstehen, die analog dem Hexanitrodiphenylamin in Alkalien löslich sind. Ausführlichere Mittheilungen über diese und andere Abkömmlinge des β -Dinaphtylamins hoffen wir in Bildern machen zu können.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

56. W. Müller-Erzbach: Die Schmelzpunkte der Haloïdsalze in ihrer Beziehung zu der Contraction bei der Bildung derselben aus den Elementen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Da bei grösserer chemischer Verwandtschaft die auf einander einwirkenden Massen auf einen engeren Raum zusammengedrängt werden, so müssen die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften der Umsetzungsstoffe mit zunehmender Verdichtung durch den chemischen Prozess eine stärkere Veränderung erfahren. Einzelne Eigenschaften, wie die Atomwärme, wenigstens für den festen Aggregatzustand, erscheinen allerdings von jener Volumabnahme unabhängig, dagegen hat man für die Brechungsexponenten und die Dichten von Flüssigkeiten bekanntlich eine in ziemlich weiten Grenzen gültige Proportionalität nachgewiesen. Ebenso lässt nun die nachstehende Tabelle für die Schmelzpunkte der Haloïdsalze einen engen Zusammenhang zu den in Prozenten der unverbundenen Componenten ausgedrückten Contractionen deutlich erkennen. Sie umfasst ohne Auswahl alle Fälle, für welche ich die erforderlichen Zahlenangaben gefunden habe.

Verbindungen	Schmelzpunkte		Differenz	Contraction in Procenten der unverbun- denen Stoffe
	berechnet	gefunden ¹⁾		
Rb F	-71	753	824	53 ?
Rb Cl	-19	710	729	32
Rb Br	16	683	667	27
Rb J	76	642	566	14
K F	-58	789	847	54 ?
K Cl	- 7	734	741	46
K Br	28	699	671	30-37
K J	88	634	546	24
Na F	-42	902	944	58 ?
Na Cl	11	772	761	45
Na Br	45	708	663	32
Na J	105	628	523	12
Li F	0	801	801	53 ?
Li Cl	53	598	545	43
Li Br	87	547	460	25
Li J	147	446	299	-3
Ba F ₂	32	908	876	47 ?
Ba Br ₂	148	812	664	23
Sr F ₂	56	902	846	54 ?
Sr Cl ₂	126	825	699	37-41
Sr Br ₂	171	630	459	27
Sr J ₂	252	507	255	9
Ca F ₂	89	902	813	40 ?
Ca Cl ₂	159	719	560	33
Ca Br ₂	204	676	472	21
Ca J ₂	285	631	346	?
Mg F ₂	130	908	778	16 ?
Mg Cl ₂	200	708	508	32
Mg Br ₂	245	695	450	?

¹⁾ Carnelley und Williams, Chem. Soc. Journ. 1879, Ph. Mag. (5) 8, 320.

Verbindungen	Schmelzpunkte		Differenz	Contraction in Procenten der unverbun- denen Stoffe
	berechnet	gefunden ¹⁾		
Hg Cl ₂	-63	265	328	23
Hg Br ₂	-18	223 ²⁾	241	8
Hg J ₂	63	238 ²⁾	175	-9
Al ₂ Cl ₆	156	sehr niedrig	—	?
Al ₂ Br ₆	207	90	-117	-14
Al ₂ J ₆	295	185	-110	-77? ³⁾
Sb Cl ₃	53	73 ⁴⁾	20	12
Sb Br ₃	104	90-94 ⁴⁾	-14	-4

Die mittleren Schmelzpunkte sind dabei nach der Formel $t = \frac{s_1 v_1 w_1 + s_2 v_2 w_2}{v_1 w_1 + v_2 w_2}$ berechnet, in welcher s die Schmelzpunkte, v die Verbindungsgewichte und w die spezifischen Wärmen bezeichnen. Nimmt man nur das nach den Gewichtsmengen und den Schmelzpunkten berechnete arithmetische Mittel, so bleiben doch die Endresultate in der Hauptsache dieselben. Das unbekanntes Volumen des Fluors und sein Schmelzpunkt sind in der Tabelle nach den Bestimmungen von L. Meyer (Mod. Theor. d. Chem., Fig. 1 der beigegebenen Tafel) in Anrechnung gebracht und demselben Autor sind auch die Angaben der übrigen Schmelzpunkte von Elementen entnommen.

Es zeigt sich nun in der Tabelle für die Haloïdsalze eines jeden Metalls ohne Ausnahme die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen Schmelzpunkten um so grösser, je grösser die Contraction ist, welche bei der Vereinigung der Elemente stattgefunden hat. Der Schmelzpunkt ist regelmässig in Wirklichkeit höher als er unter der Voraussetzung blosser Mischung berechnet wird; nur da, wo durch die chemische Verbindung eine starke Ausdehnung erfolgt ist, findet man wiederholt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die für die Vergleichung der Fluorverbindungen benutzten hypothetischen Werthe ergeben in beachtenswerther Weise übereinstimmende Resultate, und

¹⁾ Carnelley und Williams, Chem. Soc. Journ. 1879, Ph. Mag. (5) 8, 320.

²⁾ Oppenheim.

³⁾ Deville und Troost.

⁴⁾ Kopp.

es ist von Interesse, dass das Fluorrubidium demnach wie das Chlorrubidium unter geringerer Contraction als die entsprechenden Kaliumsalze sich gebildet hätten.

Da nach Kopp's Untersuchungen die Volumina der festen Körper allgemein kleiner sind als die der flüssigen, so folgt unter der Voraussetzung des gleichen Verhaltens für die Haloïdsalze, dass die durch den chemischen Vorgang bewirkte Volumreduktion ebenso, wie nach Bunsen und Hopkins die durch starken Druck verursachte, die Schmelztemperatur erhöht. Die Beobachtungen von Jungfleisch an den Substitutionsprodukten des Benzols lassen sich ähnlich deuten, und für die Siedepunkte gleich konstituierter, flüssiger, organischer Verbindungen habe ich ebenfalls eine entsprechende Erhöhung der als arithmetische Mittel bestimmten Siedepunkte aufgefunden. Hier führt übrigens schon die Consequenz der von Brühl¹⁾ nachgewiesenen Thatsache, dass von isomeren Körpern der dichtere den höheren Siedepunkt hat, zu der Auffassung, dass die auf chemischen Wege bewirkte Volumverringerng einen bestimmten äusseren Druck ersetzen kann.

Will man in homologen Reihen die Verdichtungen mit dem Verhalten zur Wärme vergleichen, so darf man nicht die blossen Unterschiede unter den Siedetemperaturen benutzen, sondern man muss den ganzen Energiezuwachs berücksichtigen, wie er durch die mit der Temperatur bei Flüssigkeiten bekanntlich bedeutend zunehmende spezifische Wärme angezeigt wird. Nur vereinzelt sind zu dem Vergleiche die nöthigen Zahlen für die spezifische Wärme gegeben, für solche Fälle ergab sich für gleiche Gewichtsmengen der nach CH_2 wachsenden Verbindungen entweder eine im Ganzen gleiche oder eine wachsende Zunahme der beim Siedepunkte vorhandenen Wärmeeinheiten.

57. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Chemikern habe ich im letzten Jahre das chemische Verhalten der Lactone eingehender studirt. Zuerst wurde dazu das so leicht darstellbare Valerolacton als Ausgangsmaterial gewählt, aber die von Herrn Dr. Rühlmann dabei erhaltenen Resultate, welche bereits als Dissertation gedruckt vorliegen, beantworteten manche Fragen nicht so glatt und bestimmt, wie es erwünscht war. Inzwischen hat sich nun das früher beschriebene Phenylbutyrolacton zu diesem Studium ganz vorzüglich geeignet erwiesen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1880, 203, 269.

Nach den Versuchen von Herrn Morris verbindet sich dieses Lacton mit ausserordentlicher Leichtigkeit mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Man braucht es nur mit den bei 0° gesättigten wässrigen Säuren zu schütteln, so wird es zuerst flüssig, darauf, nach wenigen Minuten, wieder fest und ist nun quantitativ in das entsprechende Substitutionsprodukt der Phenylbuttersäure übergegangen. Die so entstehenden Verbindungen lassen sich abfiltriren und nach dem Trockenpressen aus wasserfreien Lösungsmitteln in schönen Krystallen erhalten. Sie sind identisch mit den Verbindungen, welche man bei gleicher Behandlung aus der Isophenylcrotonsäure erhält. Beim Uebergiessen mit kohlensaurem Natrium verwandeln sie sich sofort wieder in das Lacton, und diese Umwandlung erfolgt auch schon, wenn man sie einige Tage unter reinem Wasser bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Mit der gleichen Leichtigkeit, wie mit den Halogenwasserstoffen vereinigt sich das Lacton auch mit Ammoniak. Wird es in absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung in der Kälte mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann im Exsiccator neben Schwefelsäure verdunstet, so krystallisiren grosse wasserhelle monokline Krystalle der neuen Verbindung, welche nach der Formel, $C_{10}H_{13}NO_2$, zusammengesetzt und demnach durch Vereinigung von 1 Molekül des Lactons mit 1 Molekül Ammoniak gebildet ist. Die Reaktion verläuft quantitativ und ohne Nebenprodukte. Der neue Körper lässt sich aus Chloroform oder aus Wasser umkrystallisiren. In letzterem Falle erhält man ihn mit 1 Molekül Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator wieder entweicht. In Aether ist er wenig löslich. Er schmilzt wasserfrei bei 85—86° ohne Zersetzung. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt tritt zuerst eine schön violettrothe Färbung auf und dann, von etwa 170° an, findet Spaltung in Ammoniak und des Lacton statt. Dieselbe Spaltung erleidet die Verbindung bei ganz gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Interessant ist ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure. Sie löst sich darin zuerst klar auf, setzt man jetzt mehr Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein weisses, klein krystallinisches salzsaures Salz ab, welches sich sofort wieder löst, wenn man einige Tropfen Wasser zusetzt, aber die so entstandene ganz klare Lösung trübt sich nach wenigen Augenblicken abermals und scheidet jetzt das reine Lacton in Oeltropfen oder Krystallen ab. Das zuerst gebildete salzsaure Salz lässt sich mit einiger Vorsicht abfiltriren und im Exsiccator neben Kalihydrat trocken erhalten, es löst sich dann leicht und klar in absolutem Alkohol, ein Beweis, dass es noch keinen Salmiak enthält, aber beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator findet schon vollständige Spaltung in Salmiak und das Lacton statt. In der gleichen Weise zersetzt sich das salzsaure Salz bei ganz gelindem Erwärmen seiner wässrigen

Lösung, ja schon, wenn es nur einen Tag an feuchter Zimmerluft steht.

Die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der neuen Verbindung — auch mit Alkalien entwickelt sie bei ganz gelindem Erwärmen Ammoniak — lässt es einigermaassen zweifelhaft erscheinen, welche der beiden Formeln:



ihr zukommt, d. h. ob sie eine Amidosäure oder ein Säureamid ist. Ich halte die erstere Formel für die wahrscheinlichere und glaube, dass die Verbindung der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Amidosäuren, den γ -Amidosäuren, ist, die, ähnlich wie die γ -Brom- und γ -Oxysäuren, ausserordentlich unbeständig sind und die gleiche Tendenz wie diese haben, in die beständigen Lactone überzugehen.

Strassburg, den 27. Januar 1884.

58. O. Fischer und G. Körner: Ueber Chrysanilin.

[Mitgetheilt von O. Fischer.]

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Ueber diesen seit mehr als 20 Jahren bekannten prächtigen Farbstoff ist seit den Arbeiten von A. W. Hofmann (1862 und 1869) wenig mehr bekannt geworden. In der Industrie ist die Substanz wegen zu hohen Herstellungskosten trotz ihrer Schönheit auch nicht zu einer hervorragenden Bedeutung gelangt.

Da sich dieser Körper, wahrscheinlich zusammen mit seinen Homologen, als Begleiter des Fuchsin findet, so war es natürlich für die Erkenntniss der complicirten Prozesse, welche in der Fuchsin-schmelze verlaufen, von Interesse, die Natur des Chrysanilins zu ergründen.

Schon bei Gelegenheit der ersten Arbeiten über Rosanilin von E. Fischer und mir hatten wir unsere Aufmerksamkeit dem Chrysanilin zugewandt. Wir fanden damals, dass diese Substanz, analog dem Fuchsin, eine Diazoverbindung bildet.

Seitdem habe ich diesen Gegenstand nicht aus den Augen verloren.

Vor etwa zwei Jahren hat sich nun im hiesigen Laboratorium Hr. W. Claus mit dem Chrysanilin beschäftigt. Seine Untersuchung

ergab das sehr bemerkenswerthe Resultat, dass Chrysanilin mit Salzsäure auf 160—180° erhitzt, glatt in Salmiak und in eine neue Substanz zerfällt, welche aus Chrysanilin durch Eliminirung einer Amidogruppe und Ersatz derselben durch Hydroxyl entsteht. Da Hr. Claus wegen veränderter Lebensstellung diesen Gegenstand nicht weiter verfolgen konnte, so überliess er mir freundlichst die Bearbeitung desselben.

Ein neues Streiflicht fiel auf das Chrysanilin durch die von Chr. Rudolph und E. Besthorn mit mir gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über das von Rudolph entdeckte »Flavanilin«. Es war uns bei der Untersuchung dieses neuen Farbstoffs die grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Chrysanilin aufgefallen. Flavanilin theilt mit Chrysanilin die Fluorescenz, die Beständigkeit, sowie ein analoges Verhalten zur Faser, so dass wir, seitdem das Flavanilin als Chinolinderivat erkannt war, nicht zweifelten, dass auch das Chrysanilin der Reihe der Chinolinfarbstoffe angehöre. Am Schlusse der Arbeit über das Flavanilin (diese Berichte XVI, S. 74) wurde bereits erwähnt, wie man von den Amidoderivaten complicirter Chinolinbasen, wobei speciell auf das Acridin hingewiesen wurde, wahrscheinlich noch manchen werthvollen Farbstoff erwarten könne.

Ich habe daraufhin vor einem Jahre mich mit der Oxydation des Chrysanilins beschäftigt, da ja, wenn der obenerwähnte vermuthete Zusammenhang mit dem Flavanilin sich als richtig erwies, aus Chrysanilin bei energischer Oxydation Säuren der Chinolin- resp. Pyridinreihe zu erwarten waren. In der That erhielt ich zwar nicht aus Chrysanilin, wohl aber durch Oxydation des obenerwähnten von Claus entdeckten Körpers (Chrysophenol), eine krystallisirte Säure, welche bei der Destillation mit Kalkhydrat den intensiven Geruch der Pyridinbasen lieferte.

Die folgenden gemeinschaftlich mit Dr. Georg Körner ausgeführten Versuche haben nun die Chrysanilinfrage der Lösung zugeführt.

Diese Substanz ist als Diamidophenylacridin zu betrachten, da es uns gelang, nicht nur Phenylacridin aus Chrysanilin zu erhalten, sondern auch durch eine neue Synthese des Farbstoffes unsere theoretischen Ansichten über denselben zu bestätigen.

Das zu den Versuchen dienende Material (Phosphin von E. Oehler in Offenbach) wurde zunächst in folgender Weise gereinigt. Die getrocknete rohe Farbbase wurde mit Benzol ausgekocht, die filtrirte schön fluorescirende Lösung scheidet prächtige aus sternförmig gruppirten Blättchen oder Nadeln bestehende goldgelbe Krystalle der Benzolverbindung des Chrysanilins ab. Die Substanz verliert leicht einen Theil ihres Benzolgehaltes, so schon beim längeren Stehen im Vacuum. Die Analyse ergab daher nicht ganz genaue Zahlen, welche

indess mit der Annahme, dass die Substanz auf ein Molekül Chrysanilin ein Molekül Benzol enthält, ziemlich gut übereinstimmen.

Es war jedoch immerhin nur ein Theil der Rohbase, welche aus Benzol gut krystallisirte, die Beimengungen der reinen Base (vielleicht Homologe, wie z. B. Chrysotoluidin) schieden sich aus der Mutterlauge amorph ab.

Aus der gereinigten Benzolverbindung lässt sich nun das Chrysanilin durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen goldgelben Nadeln erhalten. Reines Chrysanilin ist sehr beständig und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

Chrysophenol. Chrysanilin wurde nach den Angaben von Claus mit der 3—4fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Druck einige Stunden auf 180° erhitzt. Die Röhren enthalten nun neben Salznägel gelbe Krystallmassen des salzsauren Salzes des Chrysophenols. Die Reindarstellung dieses letzteren ist sehr einfach. Man löst den Röhreninhalt in Wasser und trägt nun die Lösung in stark verdünnte Natronlauge ein, hierbei geht das Phenol mit hellgelber Farbe in Lösung, während unverändertes Chrysanilin zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung erhält man das Chrysophenol durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als gelbrothen Niederschlag. Die Substanz besitzt noch starkfärbende Eigenschaften, bildet wie Chrysanilin mit gewissen Säuren schwerlösliche Salze. Insbesondere sind das salzsaure und schwefelsaure Salz verhältnissmässig schwerlöslich. Man erhält diese Salze durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht in prächtigen hellgelben strahlig oder warzenförmig gruppirten Krystallaggregaten.

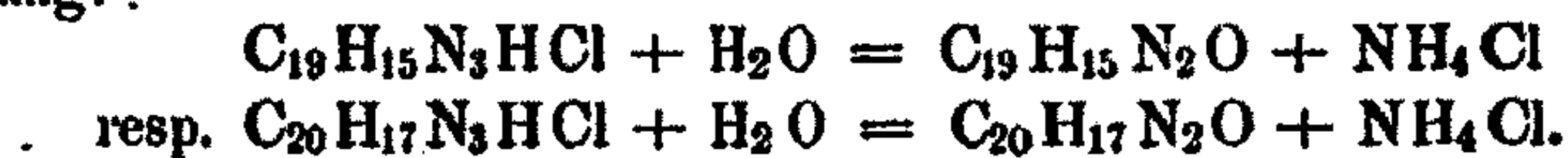
Das aus reinem salzsauren Salz mittelst Sodalösung gefällte Chrysophenol wurde nun aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln erhalten, welche im lufttrockenen Zustande ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die bei 120—130° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Gefunden	Berechnet	
	für $C_{19}H_{15}N_2O$	für $C_{20}H_{17}N_2O$
79.3	79.4	79.7 pCt.
5.6	5.2	5.6 "

Der Körper ist schwerlöslich in Wasser, sowie in Benzol und Aether, sehr leicht in Alkohol, in ätzenden Alkalien löst er sich leicht auf, in kohlensauren Alkalien ist er nicht löslich. Sehr schön krystallisirt die Substanz aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol.

Das Chrysophenol entsteht also aus Chrysanilin nach der Gleichung:



Die Analyse entscheidet nicht allein über die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel.

Phenylacridin aus Chrysanilin. Die Bildung des Phenylacridins aus Chrysanilin liefert den Beweis, dass dem Chrysanilin die Formel $C_{19}H_{15}N_3$ zukommt, während die bisher angenommene Formel $C_{20}H_{17}N_3$ das nächsthöhere Homologe bezeichnet.

Genau in derselben Weise, wie früher E. und O. Fischer aus Paraleukanilin Triphenylmethan gewannen, haben wir aus Chrysanilin das Phenylacridin erhalten.

Wir haben bei diesen Versuchen direkt die Rohbase, wie man sie durch Fällen von Phosphinlösung mit Alkali erhält, genommen.

10 g Chrysanilin wurden in 50 g concentrirter Schwefelsäure, der man etwa 4–5 g Wasser zugemischt hatte, gelöst, und nun wurde in die sorgfältig abgekühlte Lösung ein Strom salpetriger Säure geleitet, bis nach kräftigem Durchschütteln ein deutlicher Ueberschuss an salpetriger Säure bemerkbar war. Beim Einleiten der salpetrigen Säure beobachtet man schon nach einigen Augenblicken eine deutliche Veränderung der Substanz; die vorher intensiv grüne Fluorescenz verschwindet und die Farbe der Lösung wird heller. Nachdem zur Verjagung der überschüssigen salpetrigen Säure ein Luftstrom durch die Lösung getrieben war, wurde nun die gebildete Diazverbindung in 600 g siedenden absoluten Alkohols in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Entwicklung von Stickstoffgas aufgehört hat, resultirt eine intensiv gelbgrün fluorescirende Lösung. Der Alkohol wurde nun zum grössten Theil abdestillirt, mit Wasser einige Schmierer ausgefällt und die verdünnte schwefelsaure Lösung mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Es scheiden sich dabei röthlich gefärbte Flocken ab, welche ohne weitere Reinigung mit Wasserdampf behandelt wurden.

Wir verfahren dabei folgendermaassen. Die mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte Masse wurde im Oelbade auf 200° erhitzt und nun ein Wasserdampfstrom eingeleitet, indem man nach und nach die Temperatur des Oelbades auf 250° steigen liess. Sehr allmählich geht ein dickes, gelbes Oel über, welches im vorgelegten Kühler alsbald erstarrt. Wir krystallisirten die Substanz mehrere Male aus Alkohol um und erhielten sie nun in prächtigen Prismen vom Schmelzpunkte 181° . Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Phenylacridin der HHrn. Bernthsen und Bender (diese Berichte XVI, 1809). Unsere Substanz destillirt unzersetzt, zeigt die charakteristische Fluorescenz des Phenylacridins und wurde des Weiteren noch durch Ueberführen in das von Bernthsen und Bender beschriebene Hydrophenylacridin identificirt. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

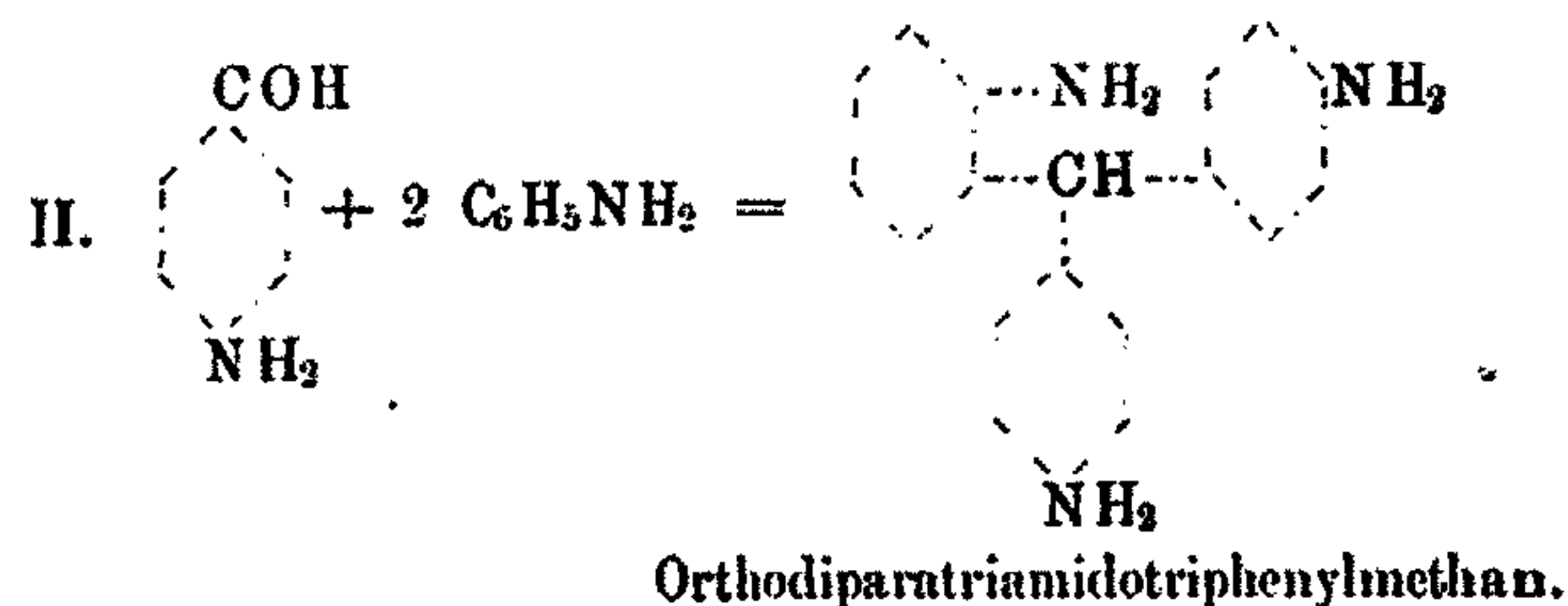
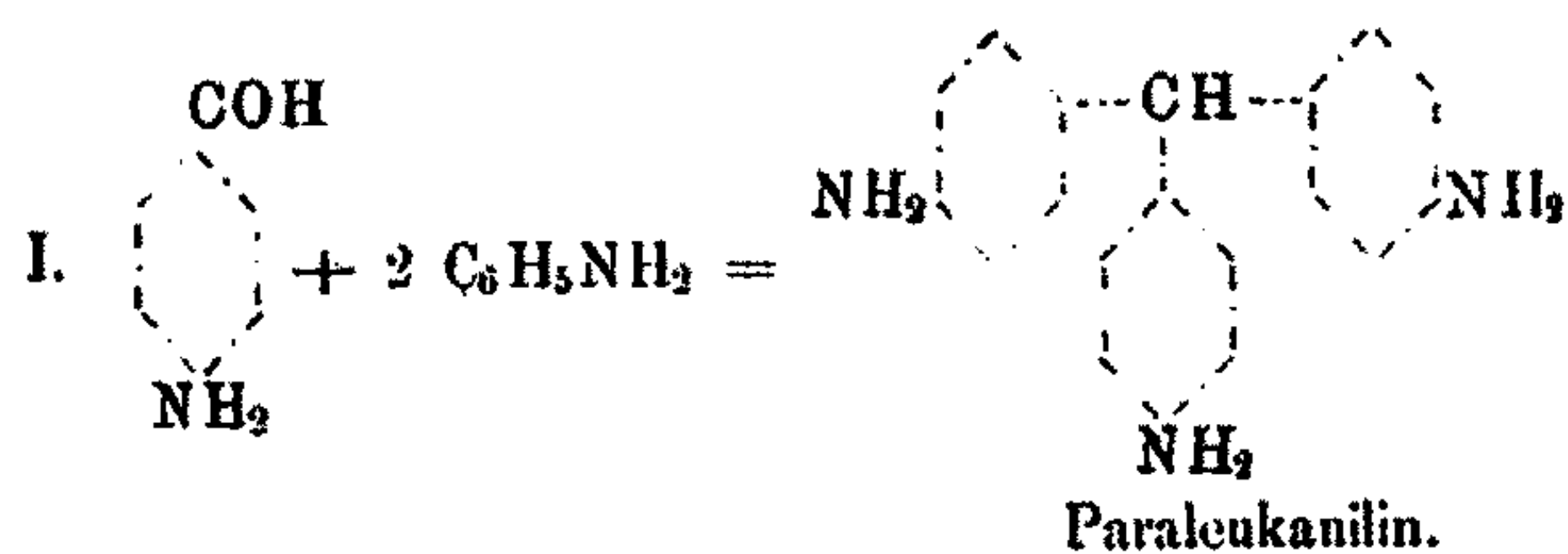
	Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₃ N
C	89.2	89.41 pCt.
H	5.4	5.1 »
N	5.5	5.49 »
	100.1	100.00 pCt.

In der alkoholischen Mutterlauge vom Phenylacridin sind noch ölige, zum Krystallisiren wenig geneigte Verbindungen enthalten, vielleicht Methylphenylacridine.

Das Chrysanilin erscheint somit als Diamidophenylacridin.
Entstehungsweise des Chrysanilins beim Fuchsinprocess.

Da das Phenylacridin, wie seine Entdecker hervorheben, auch als Triphenylmethanderivat betrachtet werden kann, mit welchem Letzteren es auch die charakteristische Eigenschaft, sich mit Benzol zu verbinden, theilt (wie oben bemerkt, giebt auch das Chrysanilin eine Benzolverbindung), so lassen sich jetzt über das Vorkommen von Chrysanilin in der Fuchsinmelze neue Gesichtspunkte gewinnen.

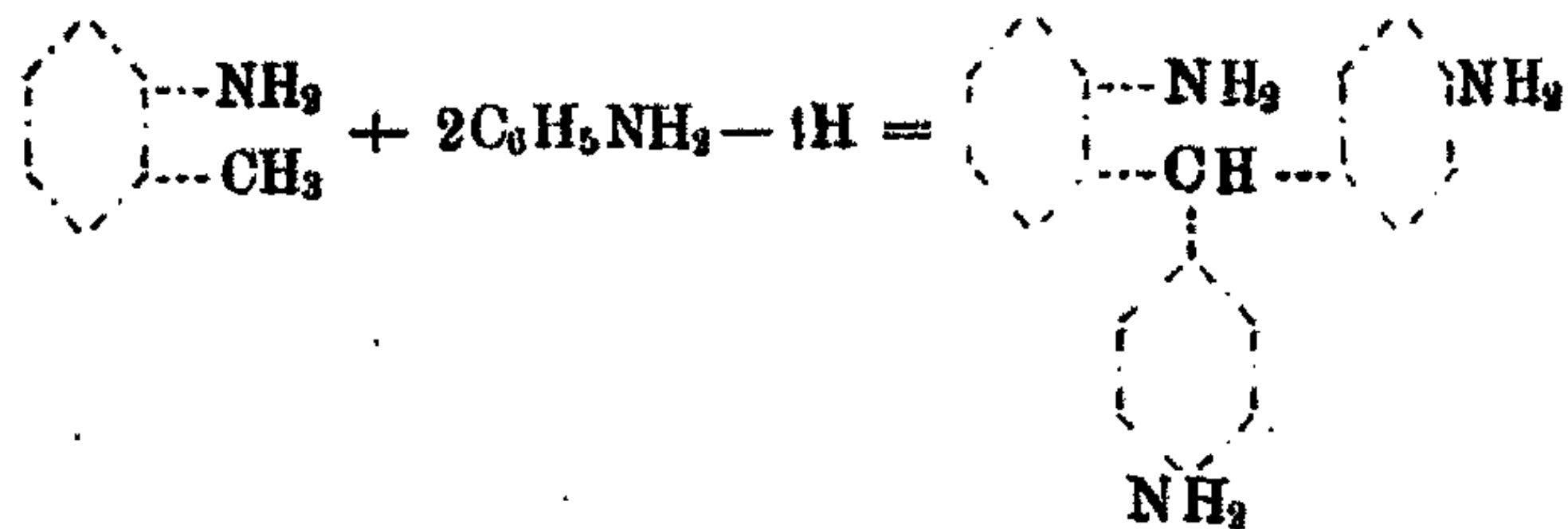
Zunächst könnte man annehmen, dass das Chrysanilin aus Paratoluidin und Anilin entstehe, indem der aus dem Paratoluidin durch Oxydation gebildete Paramidobenzaldehyd mit 2 Molekülen Anilin einerseits Paraleukanilin (Para-Condensation), andererseits ein Isomeres dieses letzteren Körpers erzeugt (Orthoparacondensation), wie folgende Formeln deutlicher machen sollen:



Die letztere Substanz würde dann durch weitere Oxydation in Chrysanilin übergehen.

Oder aber man könnte sich denken, dass bei der Chrysanilinbildung das Paratoluidin keinen Antheil hat, sondern dass das Ortho-

toluidin die Verkettung zum Phenylacridin hervorrufft, wie es folgende Formeln zeigen mögen:



Orthodiparatriamidotriphenylmethan.

Drittens könnte man auch wohl die Annahme machen, dass in der Fuchsinmelze sich Amidodiphenylamin bildet und dass aus dieser Substanz vermittelst der aus Toluidin gebildeten Amidobenzoösäure das Chrysaniliumolekül in derselben Weise erzeugt wird, wie das Phenylacridin aus Diphenylamin und Benzoösäure.

Neue Synthese des Chrysanilins.

Von den oben angedeuteten möglichen Bildungsweisen des Chrysanilins in der Fuchsinmelze ist wohl diejenige die wahrscheinlichste, welche das Chrysanilin als ein Condensationsprodukt von Orthotoluidin und Anilin betrachtet.

Es ist uns wenigstens gelungen, durch eine neue Synthese des Farbstoffes diese letztere Anschauungsweise wahrscheinlich zu machen.

Hr. E. Renouf (diese Berichte XVI, 1304) hat vor kurzem im hiesigen Laboratorium aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin eine Substanz erhalten, welche er als Orthodiparatriamidotriphenylmethan betrachtet. Hr. Renouf sagt über das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz bei der Oxydation, dass der Körper mit Arsensäure auf 150° erhitzt einen braunen Farbstoff liefert.

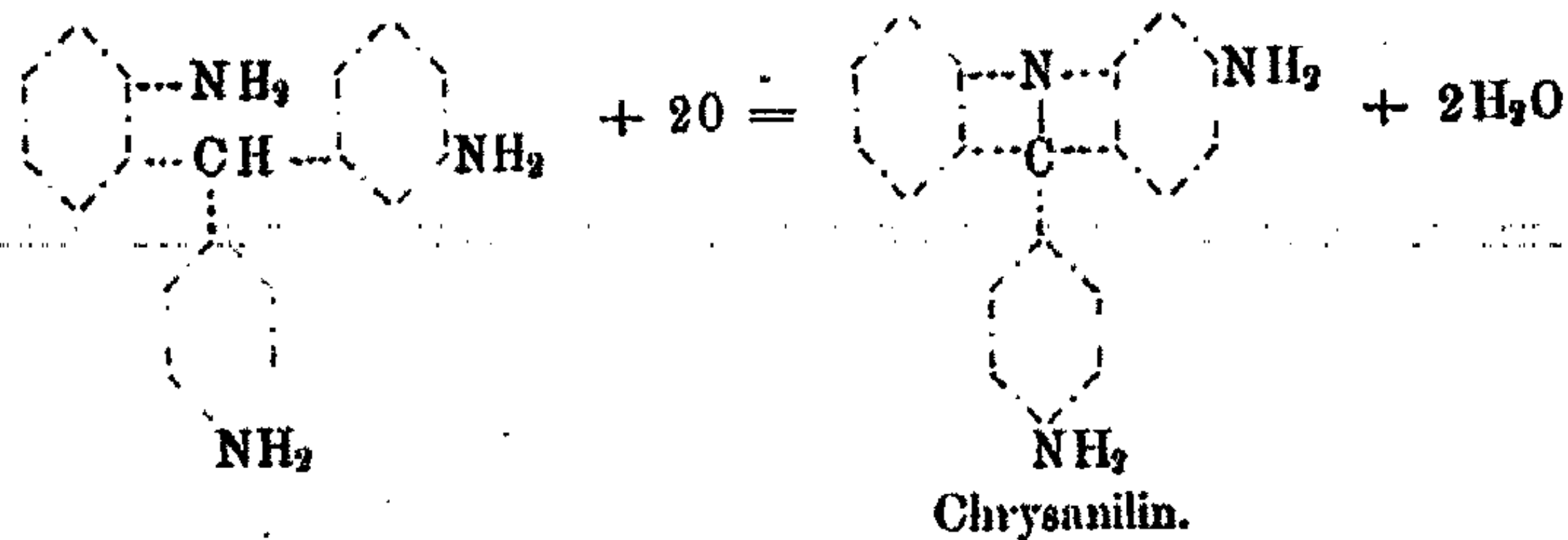
Wir haben nun gefunden, dass beim Schmelzen dieses Triamidotriphenylmethans mit Arsensäure auf 180—200° Chrysanilin gebildet wird.

Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, mit Alkali die Basen gefällt und letztere mit Aether extrahirt. Die stark grünfluorescirende Aetherlösung hinterlässt nach Abdunsten des Lösungsmittels eine gelbe krystallinische Masse. Man krystallisirte nun aus Benzol um und erhielt goldgelbe Krystalle, welche mit der Benzolverbindung des Chrysanilins vollkommen übereinstimmten. Da ausserdem die Substanz das für Chrysanilin so charakteristische schwerlösliche salpetersaure Salz gab, da man ferner in den färbenden Eigenschaften keine Verschiedenheit vom Chrysanilin bemerken konnte, so stehen wir nicht an, die

aus dem Orthodiparatriamidotriphenylmethan entstehende Farbbase für identisch mit Chrysanilin zu erklären.

Dadurch ist dann auch die Stellung der Amidogruppen im Chrysanilin bestimmt, da beide sich zum Methankohlenstoff in der Parastellung befinden müssen; es sei denn, dass man die höchst unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass der Orthonitrobenzaldehyd sich bei der Condensation anders verhalte, wie die anderen aromatischen Aldehyde.

Der Bildungsprocess des Chrysanilins nach dieser neuen Methode lässt sich durch die folgende Formel veranschaulichen:



Wir setzen dabei natürlich voraus, dass die von Bernthsen und Bender für das Phenylacridin vorgeschlagene Constitutionsformel die richtige ist.

58. W. Lenz: Beitrag zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst Salzsäure.

(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 22, S. 393) habe ich kurz angegeben, dass verschiedene, als »arsenfrei und »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas entwickelten, welches Arsen in das Untersuchungsobjekt überführte, dass jedoch letzteres nicht mehr der Fall war, wenn das Schwefelwasserstoffgas ein System von Waschflachen passirte, von denen 3 mit Salzsäure verschiedener Concentration, die vierte mit Wasser beschickt war. Ich hatte mich mit meinen Assistenten wiederholt von der Richtigkeit dieser Wahrnehmung überzeugt, und hiernach erst dieselbe veröffentlicht, hauptsächlich weil ich durch Ueberhäufung mit Arbeiten an der experimentellen Begründung einer theoretischen Erklärung behindert war und durch Veröffentlichung der sonderbaren Wahrnehmung Mittheilung Anderer über denselben Gegenstand zu erlangen hoffte.

Solche Mittheilungen hat nun R. Otto¹⁾ (im Verein mit W. Reuss) gemacht, leider in Abhandlungen, von denen die letzteirte eine der Sache fremdartige Animosität gegen meinen Namen schon im Titel führt. R. Otto giebt eine »Werthschätzung der Lenz'schen Methode . . .« und spricht von meiner Abhandlung, als wenn die just eine Druckseite lange Mittheilung über gemachte Wahrnehmungen, in welcher nichts theoretisch erklärt, oder sonst »abgehandelt« wird, den Namen einer Abhandlung verdiente, in welcher eine Methode ausgearbeitet ist. R. Otto giebt weiter an, dass er, dem Vorgange von Lenz entsprechend« aus rohem arsenhaltigem Schwefeleisen und roher arsenhaltiger Salzsäure in einem Kipp'schen Apparate Schwefelwasserstoff entwickelt habe. Das ist aber, soweit meine Angaben in Frage kommen, ganz unrichtig. Ich habe ausdrücklich die Anwendung arsenfreier Säuren hervorgehoben, und ferner angegeben, dass ich mit einem als »arsenfrei« und einem als »absolut arsenfrei« bezogenen Schwefeleisen operirt habe, von rohen Säuren ist garnicht die Rede. R. Otto citirt unter meinem Namen ferner den Satz: »Die einzige Form, worin sich Arsen aus dem Entwicklungsgefäss habe entwickeln können, schein Arsenwasserstoff, das bekanntlich in Wasser sich wenig löse, gewesen zu sein.« Im Original steht: »Die einzige Form, in welcher sich das Arsen aus dem Entwicklungsgefäss verflüchtigen kann, scheint Arsenwasserstoff zu sein.« Will R. Otto durch die Umwandlung eines und die Einschlebung eines zweiten, sogar sinnverändernden Wortes meine Schreibweise zu einer schülerhaften stempeln, oder ist ihm hier selbst ein Versehen passirt? Ich übergehe noch einiges Unwesentliche und konstatiere, dass R. Otto unter ganz anderen Umständen gearbeitet hat, als ich, und demgemäss auch andere Resultate erhalten musste, meine Angaben hat derselbe gar nicht geprüft.

Zur weiteren Aufklärung der Sache kann ich mittheilen, dass die von Otto publicirten Erfahrungen schon vor Veröffentlichung meiner kleinen Mittheilung über Reinigung des Schwefelwasserstoffgases hier insofern gleichfalls gemacht worden sind, als es nie gelang, mit Hülfe der rohen arsenhaltigen Säuren ein auch nur annähernd arsenfreies Schwefelwasserstoffgas zu erzielen. Das Schwefelwasserstoffgas wurde, weil in meinem Laboratorium nur selten (und möglichst wenig) gebraucht, in einem Mohr'schen Apparat²⁾ mit Hülfe chemisch reiner

¹⁾ Archiv der Pharm. g. F. 221, 919—932 und diese Berichte XVI, 2947—2954.

²⁾ Siehe Fresenius Anl. z. qualitat. Analyse 13. Aufl. S. 59 (§ 32) Der Apparat besitzt das Unangenehme, dass sich in dem kleinen Reservoir unter dem Schwefeleisen eine concentrirte Eisenlösung ansammelt, welche

verdünnter Schwefelsäure aus Ferrum sulfurat in bacillis (s. g. absolut arsenfreies zum Preise von 1 Mk. 20 Pf. per kg.) entwickelt. Salzsäure ist nicht verwandt, weil ihr Lösungsvermögen für Schwefelarsen gefährdet wurde. Nach Abfassung meiner ersten Mittheilung ist das bei etwa 10 Untersuchungen aus zusammen schätzungsweise 400^g Schwefeleisen entwickelte Schwefelwasserstoffgas stets durch den von mir beschriebenen Waschapparat¹⁾ geleitet worden. Das gewaschene Gas gab an die etwas freies Chlor enthaltenden Untersuchungsobjekte keine nachweisbaren Mengen Arsen ab, was bei den ersten und bei den letzten 3 Versuchen constatirt wurde. In Salpetersäure ist das Gas nicht geleitet worden. Die Füllung des Waschapparates wurde absichtlich nicht erneuert.

Nach dem Erscheinen der Otto'schen Abhandlungen führte ich nun in Gemeinschaft mit meinem zeitigen Assistenten, Hrn. H. Klossmann, die folgenden Versuche aus, um mit dem nunmehr reichlicheren Materiale einige Wünsche Otto's zu befriedigen und so weit bis jetzt möglich die Sachlage zu klären. Die in den Waschflaschen allmählich abgesetzten Niederschläge waren bei 1, 2 und 3 gefärbt, bei 4 rein weiss. Der Apparat wurde auseinander genommen, jede Flüssigkeit filtrirt²⁾, die Niederschläge bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, mit warmem Ammon ausgezogen und die wässrige ammoniakalische Lösung verdunstet. Die bei 100° C. getrockneten Rückstände wogen bei 1—3, resp. 2.9 (1), 2.4 (2) und 3.1 (3) mg und besaßen sämmtlich eine röthlichgelbe Färbung, welche am stärksten bei 1, am schwächsten bei 3 war. Sie wurden mit Bromsalzsäure erwärmt, bis das Brom soeben verdunstet war, und die Lösung darauf direkt im Marsh'schen Apparate geprüft. In allen Fällen wurden sehr deutliche Arsenspiegel erhalten. Bei der ersten Waschflasche bestand der Spiegel aus einem 2½ mm breiten, zarten, braunen Ring, hinter dem ein fast 1 cm weitgehender, sehr zarter schwärzlicher Anflug sich zeigte. Aus 2 und 3 wurden nur zarte braune Ringe erhalten. Die Verdungrückstände der Ammoniakauszüge enthielten daher Arsen als wesentlichen Bestandtheil, bestanden aber, nach der

man von Zeit zu Zeit nach Lüftung der Verbindung zwischen den Waschflaschen und dem Entwicklungsgefäss in die grosse Säureflasche zurücktreten lassen muss, wobei Luft in den Apparat gelangt.

¹⁾ Die für denselben verwendete Salzsäure enthielt nach Meldung meines damaligen Assistenten kein freies Chlor und entsprach allen Anforderungen der Ph. G. II.

²⁾ Die mit überschüssigem Bromwasser bis zur Entfernung des freien Broms erwärmten Filtrate nebst Waschwässern liessen, im Marsh'schen Apparat geprüft, keine Spur Arsen erkennen.

Intensität der Spiegel zu urtheilen, nicht aus reinem Schwefelarsen, sondern wahrscheinlich aus einer Mischung desselben mit viel Schwefel.

Die bei der Extraktion mit Ammoniak ungelöst gebliebenen Rückstände waren bei 1 schmutzig, bei 2 noch deutlich gelb gefärbt, bei 3 nicht mehr gelb. Dieselben wurden mit Bromsalzsäure macerirt, die Lösungen höchst vorsichtig abgegossen und die Rückstände durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure gelöst; diese letzteren Lösungen wurden bis zur vollständigen Verjagung aller Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, mit den zugehörigen Bromsalzsäurelösungen vermischt, nach vorsichtiger Verdunstung des freien Broms auf je 50 ccm gebracht und je 20 ccm dieser Lösungen im Marsh'schen Apparat geprüft. In keinem Falle konnte auch nur die geringste Spur Arsen nachgewiesen werden. In den Resten von je 30 ccm wurde die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Bei 4 wurde der gesammte durch Abfiltriren der wässrigen, schwach aber deutlich sauer reagirenden Flüssigkeit erhaltene Rückstand oxydirt, auf 50 ccm gebracht, 20 ccm nach Marsh geprüft — wobei keine Spur Arsen constatirt werden konnte — und im Rest von 30 ccm gleichfalls die Schwefelsäure bestimmt. Die erste Waschflasche hatte hiernach 0.0057 g, die zweite 0.0105 g, die dritte 0.0027 g, die vierte 0.0111 g Schwefel enthalten, ungerechnet die durch das Ammoniak gelösten Mengen.

Bei allen Versuchen in meinem Laboratorium war daher in dem Waschapparat der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs in einer Weise oxydirt, welche sich durch den von Otto ungerechtfertigter Weise supponirten Chlorgehalt der Salzsäure nicht erklären lässt. Gleichzeitig mit dieser Oxydation ist Arsen fixirt, also vermuthlich Arsenwasserstoff¹⁾ in Schwefelarsen umgewandelt. Enthält aber die Salzsäure der Waschflaschen nicht das oxydirende Agens, so muss dasselbe in einer Beimischung des Schwefelwasserstoffes gesucht werden, und eine solche Beimischung findet sich in der von Zeit zu Zeit in den Apparat gelassenen Luft. Ich glaube bis auf Weiteres die Einwirkung von Luft auf unser Schwefelwasserstoffgas als Ursache ansprechen zu dürfen, weshalb wir stets sich constant vermehrende Niederschläge in unseren Waschgefäßen erhielten, während Otto — der wahrscheinlich mit luftfreiem Schwefelwasserstoff arbeitete — überhaupt keine Niederschläge, geschweige denn arsenhaltige erhielt. Ist diese Erklärung richtig, so muss Otto darin vollkommen beigestimmt werden, dass meine hier stets bewährt gefundenen Angaben über Reinigung des Schwefelwasserstoffgases durch Salzsäure sich unter anderen Verhältnissen vielfach nicht werden verwerthen lassen.

¹⁾ Ob Arsenwasserstoff in unserem Schwefelwasserstoffgase enthalten war, gedenke ich mit Anderem demnächst zu ermitteln.

Uebrigens wird dem gewissenhaften Experten die Prüfung seines Schwefelwasserstoffes wie der übrigen Reagentien und Geräte durch Blancoversuche in keinem Falle erspart bleiben, er möge nun sonst arbeiten, wie er wolle.

Münster i./W., den 22. Januar. Chemisches Laboratorium des Verfassers.

60. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Körper beschrieben, welche bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Diketone und Chinone erhalten wurden. Ich habe die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt und bin heute in der Lage, über das Verhalten des Benzochinons und β -Naphtochinons gegenüber Hydroxylamin berichten zu können.

Nitrosophenol aus Chinon.

Mit Benzochinon wurden schon früher im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt, indem man es der Einwirkung einer alkalischen Hydroxylaminlösung unterwarf. Hierbei aber findet lediglich eine Reduktion des Chinons zu Hydrochinon statt.

Ganz anders verhält sich Chinon zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. In concentrirten Lösungen reagiren die beiden Substanzen so heftig, dass das Reaktionsprodukt verkohlt. Daher ist es nöthig, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die folgende Methode, welche Hr. Challand auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgearbeitet hat, erwies sich als sehr geeignet, das reine Reaktionsprodukt zu isoliren: 1 Theil Chinon wurde in 300 Theilen Wasser aufgelöst und zu dieser Flüssigkeit eine wässrige Lösung von 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin gegossen. Sofort trat eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Dieselbe wurde nun so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Chinon vollständig verschwunden war, welcher Punkt gewöhnlich nach 12 Stunden erreicht ist. Sodann wurde sie mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde eingeeengt und mit Thierkohle behandelt. Auf diese Weise wurde eine hellgrüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Stehen im Vacuum lange, farblose Nadeln absetzte. Diese, welche im feuchten Zustand leicht zersetzlich waren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2176.

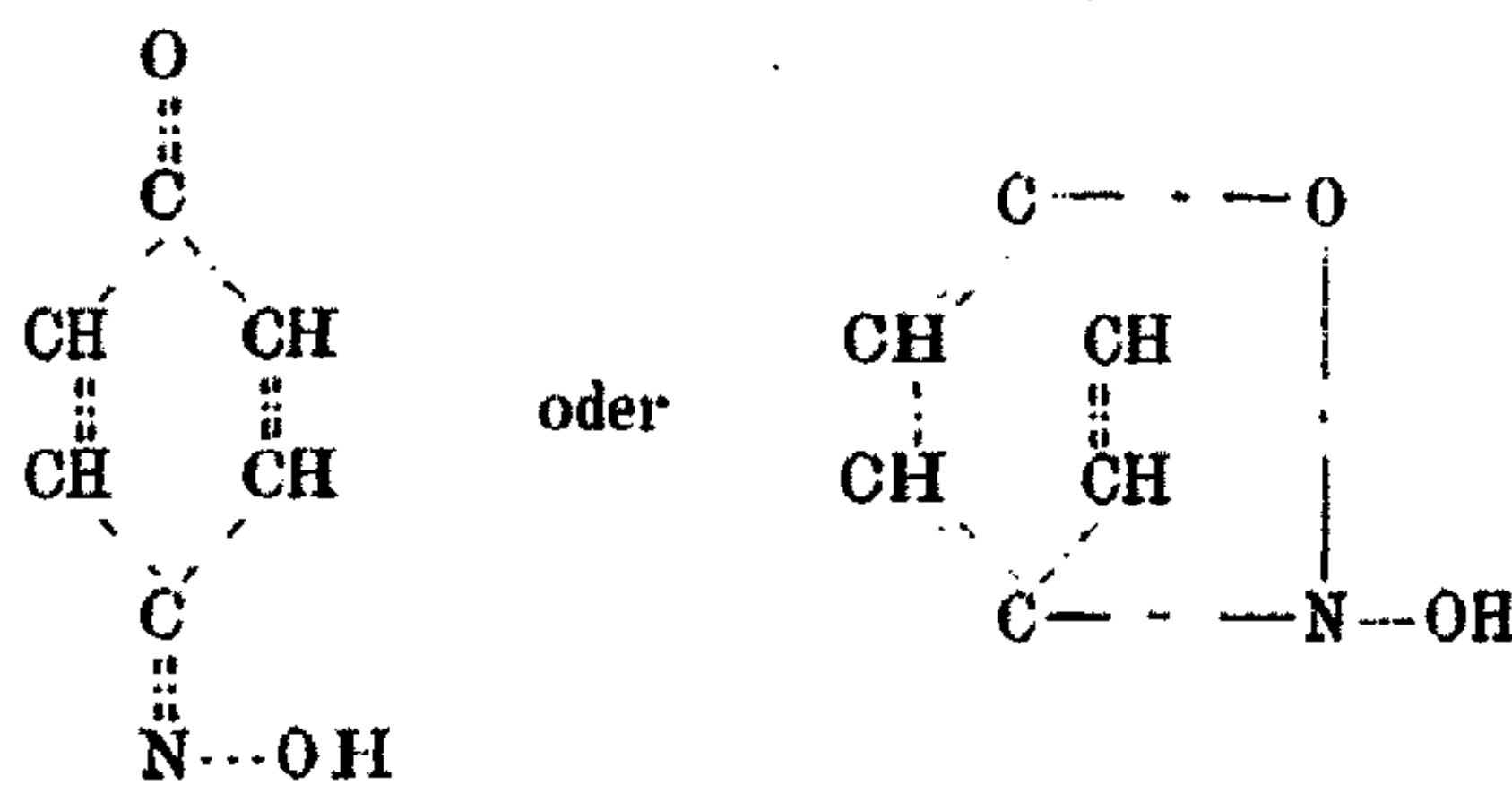
und sich rasch braun färbten, wurden durch Pressen auf einer Thonplatte getrocknet. So bereitet stellte die Substanz ein gelbliches Pulver vor, das sich in Wasser, Alkohol und Aether mit grüner, in alkalischen Flüssigkeiten mit brauner Farbe löste. Säuren fällten den Körper aus der alkalischen Lösung wieder aus. Die Substanz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei 125° C. unter Verkohlung und leichter Explosion. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_5NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	58.33	58.54 pCt.
H	4.33	4.23 »
N	10.79 11.40	11.38 »

Die Substanz entsteht demnach nach folgender Gleichung:



Nach ihrer Bildungsweise wäre sie als »Benzochinonoxim«, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NOH \end{array} \right.$, zu betrachten, dessen Formel dann weiter, je nachdem man das Chinon als Diketon oder Hyperoxyd auffasst, in:



aufzulösen wäre.

Nun hat aber eine genaue Vergleichung der Eigenschaften ergeben, dass der Körper identisch ist mit dem von Baeyer und Caro¹⁾ entdeckten Paranitrosophenol. Die Identität geht hervor aus der vollständigen Gleichheit des äusseren Aussehens, der Löslichkeitsverhältnisse, des Zersetzungspunktes. Ferner giebt die von mir dargestellte Verbindung die für das Nitrosophenol so charakteristische Liebermann'sche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure. Die hierbei erzielten Farbennüancen stimmten vollkommen mit jenen überein, welche ein nach der gewöhnlichen Methode erhaltenes Nitrosophenol gab. Zur weiteren Constaturung der Identität habe ich endlich meine Substanz der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium unterworfen. Uebereinstimmend mit Nitrosophenol lieferte sie hierbei als Oxydationsprodukt *p*-Nitrophenol, das in langen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° C. erhalten wurde.

¹⁾ Diese Berichte VII, 809.

Die neue Bildungsweise des Nitrosophenols lässt das bisher übliche Constitutionsschema dieser Verbindung zweifelhaft erscheinen, und es wäre diese vielleicht, wie es in letzter Zeit mit vielen Nitrosokörpern geschah, in die Reihe der Isonitrosokörper zu verweisen. Doch ist es bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon nicht ausgeschlossen, dass in diesem Falle, entgegen der sonstigen Wirkungsweise des Hydroxylamins, ein wirklicher Nitrosokörper entstehen könnte. Versuche, welche die Constitution des Nitrosophenols aufklären sollen, sind in Angriff genommen. Der nächstliegende, salzsaures Hydroxylamin auf Nitrosophenol weiter wirken zu lassen, um das Vorhandensein einer Carbonylgruppe zu beweisen, führte bisher nicht zum Ziel, da Nitrosophenol beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin verkohlt. Zur endgültigen Entscheidung habe ich zweierlei Experimente in Angriff genommen: einerseits soll versucht werden, das Chlor des Chinonchlorimids durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu einem Körper von der Zusammensetzung des Nitrosophenols zu gelangen; andererseits beabsichtige ich, die (noch unbekannt) Aether des Nitrosophenols zu bereiten und diese zu reduciren. Je nachdem in ihnen die Gruppe NO oder $\text{N}=\text{O}$ vorhanden, sollten Anisidine oder aber Amidophenol gebildet werden.

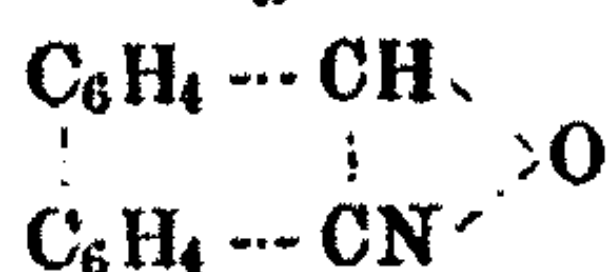
Nitrosonaphtol aus β -Naphtochinon.

In ganz gleicher Weise, wie ich vom Benzochinon zum Nitrosophenol gelangt bin, ist mir die Ueberführung des β -Naphtochinons in ein Nitrosonaphtol gelungen. β -Naphtochinon, das nach der von Liebermann¹⁾ angegebenen Weise aus β -Naphtolorange dargestellt war, wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin eine halbe Stunde gekocht. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, wobei sich ein gelbbrauner Körper abschied. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurden schön gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 152°C . erhalten. Sie lösten sich leicht in Alkohol mit gelber, in Alkalien mit dunkelgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe auf. Aus der schwefelsauren Lösung fällte Wasser die Substanz unverändert wieder aus. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

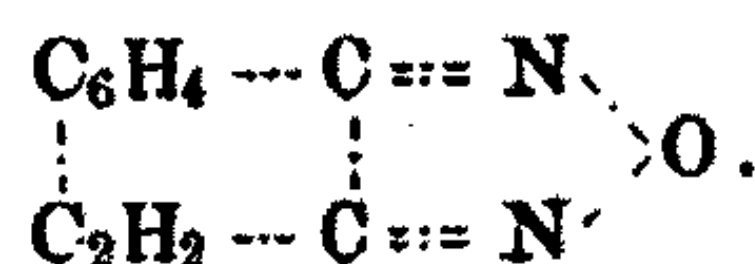
	Gefunden	Berechnet
C	68.88	69.36 pCt.
H	3.87	4.05 »
N	7.91	8.09 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1310.

Seiner Bildungsweise nach wäre der Körper als β -Naphtochinonoxim $C_{10}H_8 \begin{matrix} O \\ | \\ N \dots OH \end{matrix}$ aufzufassen. Ich habe in einer früheren Mittheilung eine analoge, vom Phenanthrenchinon derivirende Verbindung beschrieben, welche beim Erhitzen mit Alkohol, salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure ein zweites Stickstoffatom aufnahm und in eine anhydridartige Verbindung von der Constitution



übergang. Bei der grossen Aehnlichkeit der Formeln des Phenanthrenchinone war es zu erwarten, dass das β -Naphtochinonoxim mit Hydroxylamin behandelt ebenfalls ein Anhydrid liefern müsse u. z. von der Constitution:



Ein solcher Körper wurde in der That erhalten, und zwar beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β -Naphtochinonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure im zugeschmolzenem Rohr auf $130^\circ C$. Nach drei Stunden war die Reaction beendet. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und die sich ausscheidende Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. So wurden feine, blassgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 78° erhalten. Dass der Körper ein Anhydrid war und keine Hydroxylgruppe mehr besass, ging schon daraus hervor, dass er in Alkalien ganz unlöslich ist. Aus der Analyse ging die Formel $C_{10}H_6N_2O$ hervor.

	Gefunden	Berechnet
N	16.50	16.47 pCt.

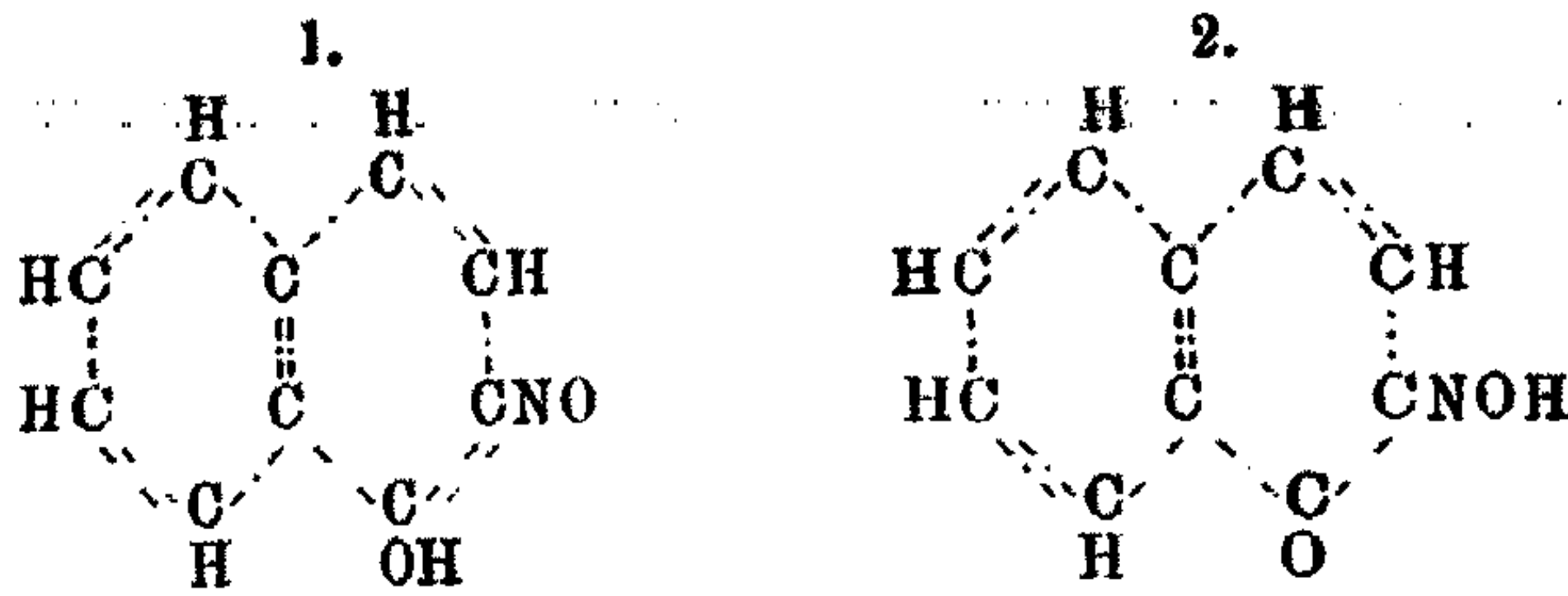
Das β -Naphtochinonoxim stimmt in seinen Eigenschaften fast vollständig mit dem von Fuchs¹⁾ entdeckten β -Nitroso- α -Naphtol überein. Für diese Verbindung wird der Schmelzpunkt $145 - 150^\circ$ angegeben, ihr Aussehen ist genau dasselbe, auch giebt sie, wie ich mich überzeugt habe, mit Schwefelsäure eine rothe Lösung. Sind nun die beiden Verbindungen wirklich identisch, so musste das auf gewöhnliche Weise aus α -Naphtol bereitete β -Nitroso- α -Naphtol bei der Einwirkung von Hydroxylamin in das oben beschriebene Anhydrid übergehen. Diesen Versuch habe ich ausgeführt, indem ich mir nach Fuchs aus α -Naphtol Nitrosonaphtol darstellte, und dieses in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure mehrere Stunden auf $130^\circ C$. erhitzte. Hierbei resultirte ein Körper, der sich in nichts von dem aus dem β -Naphtochinonoxim gewonnenen Anhydrid

¹⁾ Diese Berichte VIII, 626.

unterschied. Der Schmelzpunkt lag bei 78° C., eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_8N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
N	15.92	16.47 pCt.

Dieses Versuchsergebniss bestätigt die Identität des Naphtochinonoxims mit dem Nitrosonaphtol und es liegt hier also ein zweiter Fall der Entstehung eines Nitrosophenols aus einem Chinon vor. Der Versuch giebt aber zugleich Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution des s. g. Nitrosonaphtols, resp. Entscheidung der Frage, ob dasselbe, wie bisher, als Nitrosonaphtol, oder aber als Keton aufzufassen sei; ob ihm also die Formel 1 oder 2 zukomme.



Die Verbindung ist im Stande mit Hydroxylamin zu reagiren, und das lässt auf das Vorhandensein einer Carbonylgruppe schliessen, wie sie Formel 2 enthält. Hoffentlich gelingt es bald, die Frage zu definitiver Entscheidung zu bringen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

61. O. Pufahl: Die Arsenmolybdänsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

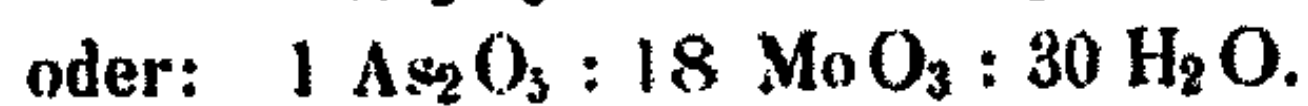
(Eingegangen am 1. Februar.)

Durch Zerlegung von molybdänsaurem Baryt, der in einer wässrigen Lösung von Arsensäure suspendirt ist, mit der erforderlichen Menge von Schwefelsäure erhält man (analog dem Verfahren, nach welchem R. Finkener die Phosphormolybdänsäure und M. Sprenger die Phosphorwolframsäure darstellten) eine gelbe Lösung, die nach sehr starker Concentration Krystalle von Arsenmolybdänsäure liefert.

Die Säure krystallisirt aus einer und derselben Lösung sowohl in orangeröthen, doppelbrechenden, meist zu Gruppen vereinigten, luftbeständigen Nadeln, als auch in rein gelben, wahrscheinlich monoklinen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen, welche in trockener Luft schnell verwittern. Diese Verbindung scheint sich von der erstgenann-

ten nur durch einen höheren Gehalt an Krystallwasser zu unterscheiden. Beide Säuren besitzen eine aussergewöhnliche Krystallisationsfähigkeit; aus ungefähr 30 ccm der gesättigten Lösung wurden beim freiwilligen Eindunsten an der Luft isolirte Krystalle der gelben Säure von 20 mm Kantenlänge erhalten. Das specifische Gewicht der reinen, gesättigten Lösung beträgt 2.450 bei 18.30; in 1 ccm dieser Lösung sind 2.16 g der rothen Säure gelöst.

Eine Lösung der schon einmal umkrystallisirten rothen Verbindung lieferte beim Eindunsten nur gelbe Krystalle und krystallisirte bis auf den letzten Tropfen. Dieser Umstand, sowie die Beobachtung, dass sich feuchte, rothe Krystalle nach einigen Tagen in Krystalle der gelben Säure verwandelten, sprechen dafür, dass beide Körper dieselbe Säure enthalten. Die Analyse der rothen, zweimal umkrystallisirten Verbindung ergab das Verhältniss:



Zur Analyse der gelben Verbindung mussten grosse, nur einmal durch Umkrystallisiren gereinigte Krystalle verwendet werden, welche Mutterlauge eingeschlossen enthielten. Es ergab sich die empirische Zusammensetzung:



Die hier mitgetheilten Analysenresultate sind noch keine ganz genauen; solche werden sich erst bei Verwendung von vielfach umkrystallisirtem Material erhalten lassen.

Verfasser stellte eine grössere Anzahl von Salzen durch allmählichen Zusatz der betreffenden Carbonate zur wässrigen Lösung der Säure und Eindunsten im Vacuum neben Schwefelsäure dar. Wendet man hierbei mehr von den Carbonaten an, als zur Sättigung der Arsen-säure erforderlich, so findet, namentlich beim Erwärmen der Lösung, eine Spaltung der Doppelsäure statt.

Kalium, Natrium, Ammonium, Kobalt, Nickel, Kupfer liefern gut krystallisirte Salze, die, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, sehr leicht löslich sind. Das Natrium- und das Kupfersalz zeichnen sich ganz besonders durch Krystallisationsfähigkeit aus.

Beim Erwärmen der Lösung der Säure mit den Nitraten von Kalium, Ammonium, Baryum scheiden sich mikrokrySTALLINISCHE resp. amorphe, dunkelgelbe Salze ab, die wahrscheinlich eine andere Arsenmolybdänsäure enthalten.

— Verfasser ist damit beschäftigt die Arsenmolybdänsäure und ihre Verbindungen eingehend zu untersuchen, und wird über das Ergebniss seiner Zeit an dieser Stelle berichten.

Metallurg. Laboratorium der Berliner Bergakademie.

62. J. M. Morgan: Ueber einige Derivate der Orthonitrozimmtsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man zwei Moleküle des Natriumsalzes der *o*-Nitrozimmtsäure und ein Molekül Natriumcarbonat in Wasser auflöst — wozu eine beträchtliche Menge gehört, da *o*-nitrozimmtsäures Natrium bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser nur wenig löslich ist — und durch die Lösung einen mit Brom gesättigten Luftstrom treibt, bis sich das Brom im Ueberschuss befindet, so bildet sich hauptsächlich *o*-Nitrophenylbrommilchsäure mit geringen Mengen sekundärer Produkte und wenig harzartiger Materie. Die fremden Stoffe können grösstentheils durch Extraktion mit Aether entfernt werden, wonach beim Ansäuern nur ein aus *o*-Nitrophenylbrommilchsäure bestehender Niederschlag entsteht. Die von letzterem getrennte Mutterlauge liefert noch eine weitere Menge derselben Substanz. Um sie zu reinigen, wird vorthellhaft Schwefelkohlenstoff angewendet, welcher sie in der Wärme löst und nach dem Verdampfen als farblosen krystallinischen Rückstand hinterlässt, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in rhombischen Tafeln.

Wird ihre ätherische Lösung mit wenig starken Ammoniaks behandelt, so scheidet sich alsbald ein krystallinisches Ammoniumsalz aus, welches sich in kaltem Alkohol oder Wasser sehr schwer, in heissem etwas mehr auflöst und aus seinen alkoholischen Lösungen in krystallinischer Form abscheidet. Die Substanz enthielt kein Brom und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_6$	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_6$
N	11.7	11.47	12.4 pCt.

Dieses Resultat stimmt besser auf die erstere Formel, das Ammoniumsalz der *o*-Nitrostycerinsäure, als auf das Ammoniumsalz der *o*-Nitrophenylglycidsäure. Das Kaliumsalz ist nur wenig in Wasser löslich, schwer in Alkohol; das Natriumsalz löst sich leicht in Wasser. Erhitzt man das Ammoniumsalz mit verdünnter Sodalösung, so wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten der Lösung unverändert in Nadeln wieder ab.

Vermöge dieser Eigenschaften ist es leicht die Substanz zu reinigen und erschien es deshalb völlig unnöthig, *Ortho*- und *Para*-nitrozimmtsäure vor der Behandlung mit Brom von einander zu trennen. Das durch Einwirkung von Brom auf die Mischung beider in Aether gelösten Substanzen erhaltene Produkt behandelt man mit etwas starkem

Ammoniak und erschöpft den entstehenden Niederschlag mit Alkohol, wodurch alle oben beschriebenen Salze entfernt werden.

Der Rückstand wird dann mit warmer verdünnter Sodalösung aufgenommen und ein wenig Salmiak hinzugefügt, worauf beim Abkühlen das Ammoniumsalz im Zustande der Reinheit auskrystallisirt.

Die freie Säure löst sich in Alkohol und Aether und hinterbleibt beim Verdunsten derselben in farblosen, durchscheinenden rektangulären Prismen, welche bei 94° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Grünfärbung. Durch die Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_9NO_6$
	I.	II.	
C	47.88	47.88	47.60 pCt.
H	4.20	4.09	4.00 »

Die erhaltenen Zahlen stimmen also mit den für die *o*-Nitrostyrcerinsäure berechneten überein. Lässt man die Krystalle eine Weile im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so verlieren sie an Gewicht und werden undurchsichtig. Werden sie in warmem wasserfreien Chloroform gelöst, so scheidet sich Wasser aus und beim Erkalten scheidet sich rhombische Tafeln aus, welche bei $108-110^{\circ}$ schmelzen. Erhitzt man stärker, so tritt plötzliche Verpuffung ein und es hinterbleibt ein Rückstand, welcher etwas Indigo enthält. Dies charakterisirt die Substanz als *o*-Nitrophenyloxacrylsäure, welche Baeyer in diesen Berichten XIII, 2262, beschrieben hat.

Melikoff¹⁾ und Erlenmeyer²⁾ haben gezeigt, wie leicht Glycidsäure Wasser aufnimmt und in Glycerinsäure übergeht; auch wies Lipp darauf hin, dass Phenylglycidsäure die Elemente des Wassers fixirt und Styrcerinsäure bildet. Es lag also nahe, diesen Versuch auch mit der *o*-Nitrophenylglycidsäure anzustellen. Doch spricht der niedrige Schmelzpunkt dieser Krystalle (94°) im Vergleich zur Styrcerinsäure, $143-144^{\circ}$ nach Lipp, oder 117° nach Anschütz und Kinnicutt³⁾ und auch ihre Leichtlöslichkeit in Aether ein Gegensatz zu der Schwerlöslichkeit der Styrcerinsäure gegen die Anschauung, dass diese beiden Substanzen ähnlich constituirt sind. Mit Eisenchlorid giebt es keine Farbreaktion wie die von Plöchl beschriebene Phenylglycidsäure.⁴⁾

Die Säure löst sich in Hydrat- oder Anhydritform leicht in Alkohol auf und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder das schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 273.

²⁾ Diese Berichte XIV, 273.

³⁾ Diese Berichte XV, 537.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2818.

liche Ammoniaksalz. Ihr Verhalten gegen rauchende Bromwasserstoffsäure ist eigenthümlich und interessant.

Bei einem Versuch wurden 7 g in kleinen Portionen zu 20 ccm rauchende Bromwasserstoffsäure gegeben. Die Temperatur stieg allmählich, überschritt jedoch nicht 30° und die Säure löste sich vollständig. Die Farbe ging in Grün über, bald wurde die Lösung undurchsichtig, während eine Ausscheidung von Krystallen begann, und nun fand eine allmähliche zwei Tage andauernde Entwicklung von Kohlensäure statt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemisch über Asbest filtrirt und hierdurch ein ungelöster Rückstand erhalten, welcher aus drei Substanzen bestand, während das Filtrat von röthlich-gelber Farbe beim Verdünnen einen gelben Niederschlag gab, welcher einen vierten Körper lieferte.

Die Hauptmasse der auf dem Filter befindlichen Substanz besteht aus *o*-Nitrophenylbrommilchsäure, welche sich leicht in kaltem Aether auflösen und durch Lösung in Schwefelkohlenstoff reinigen lässt. Sie krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösungen in rhombischen Tafeln, welche bei 135° schmelzen und bei der Analyse zu folgenden Zahlen führten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8NO_5Br$
C	37.6	37.25 pCt.
H	2.9	2.76 „
Br	27.35	27.58 „

Die Krystalle dieser Säure erwiesen sich bei einem Vergleich mit den durch die Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrozimmtsäure erhaltenen bei der mikroskopischen Untersuchung als völlig identisch. Wie die letztere bleibt sie bei der Verdunstung ihrer ätherischen Lösung als langsam krystallisirender Syrup zurück und giebt ebenfalls bei der Behandlung mit Ammoniak unmittelbar dasselbe schwer lösliche Glycidsalz. Der einzige bemerkbare Unterschied bestand darin, dass die durch die Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrozimmtsäure erhaltene Substanz 10 oder 12 Grad höher schmolz als die andere, eine Differenz, welche leicht durch Verunreinigung herbeigeführt worden sein kann. Sie zersetzt sich durch kalte Lösungen von Alkalicarbonaten schnell und liefert die Glycidsäure.

Auf dem Filter bleiben zwei Substanzen zurück; die eine besteht augenscheinlich aus Indigoblau, die andere konnte davon durch Lösen in heissem Eisessig getrennt werden und krystallisirte beim Erkalten in Nadeln. Bei fortgesetztem Kochen mit Eisessig zersetzt sie sich und führt zu einer in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, glänzenden grüngelblichen Verbindung, deren Natur ich noch zu erforschen beab-

sichtige. Sie löst sich auch in heissem Aceton und krystallisirt daraus in Prismen. Die durch Eisessig erhaltenen Krystalle besitzen nach dem Trocknen an der Luft Seidenglanz und führten zu folgenden Zahlen:

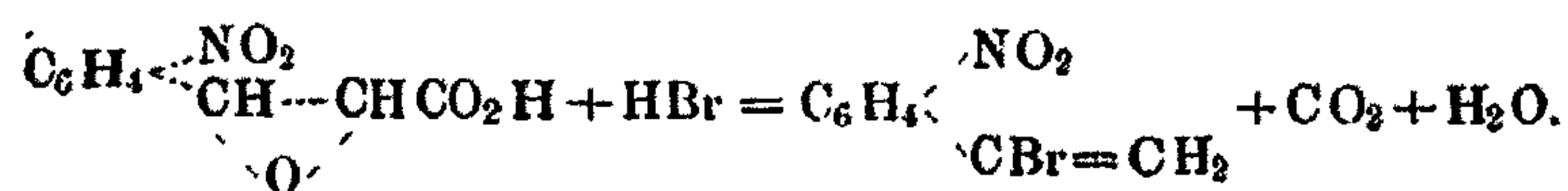
	Gefunden
C	41.9 pCt.
H	2.7 »
Br	24.2 »

Beim Erhitzen auf 100° verlieren sie ihren Glanz und entbinden langsam Essigsäure. Sie schmelzen etwas über 320° unter Schwarzfärbung. Schwer lösen sie sich in Aether, Alkohol und Wasser. Eine überaus charakteristische Eigenschaft derselben besteht darin, dass sie selbst in sehr verdünnten Lösungen bei dem geringsten Alkali-Ueberschuss einen dunklen indigblauen Niederschlag geben; doch ist derselbe nicht Indigo, da die Farbe durch Säuren zerstört wird und nur zum Theil bei der Zugabe von Alkali wieder erzeugt wird. Der blaue Niederschlag ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Der gelbe Niederschlag, welcher beim Verdünnen des Filtrates erhalten wurde, lässt sich durch Behandlung mit kaltem Aether von Verunreinigungen befreien und wird dann aus heissem Aceton oder Essigäther umkrystallisirt. Nach einmaligem oder zweimaligem Wiederholen der Krystallisation ist er rein und bildet rektanguläre Prismen von glänzender scharlachrother Farbe. Er schmilzt bei 255° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in langen rothen Nadeln. Diese sind in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in Alkohol und schwierig in Aether. Die Analysen gaben folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für C ₈ H ₆ NO ₂ Br	für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ Br ₂
C	42.9	42.85	42.1	42.3 pCt.
H	2.3	2.28	2.6	2.2 »
Br	35.0		35.0	35.2 »

Wenn die Verbindung nach der ersteren Formel zusammengesetzt ist, so würde sie nach folgender Gleichung entstehen können:



Möglicherweise bildet sich hierbei *o*-Nitrophenyldibrompropionsäure als Zwischenprodukt, welches dann in *o*-Nitrobromstyrol, Brom-

wasserstoffsäure und Kohlensäure gespalten wird, ähnlich wie es Erlenmeyer bei der Phenyldibrompropionsäure fand.¹⁾

Die andere Formel setzt voraus, dass zwei Moleküle von Nitrobromstyrol unter Austritt von je einem Atom Wasserstoff vereinigt werden — wobei der durch den Sauerstoff entfernte Wasserstoff zur Umwandlung der *o*-Nitrophenylglycidsäure in Indigo verwendet wird.

63. R. Nietzki: Ueber die bei gleichzeitiger Oxydation von Paradiaminen und Monaminen entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa einem Jahre habe ich²⁾ gezeigt, dass die Farbstoffe, welche durch kalte Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle von Paradiaminen und Monaminen entstehen, sich durch Reduktion in Basen überführen lassen, welche als Amidoderivate des Diphenylamins aufzufassen sind.

So wurde durch Reduktion des von Bindschedler dargestellten Dimethylphenylengrüns das Tetramethyldiamidodiphenylamin, aus dem durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von Anilin entstehenden Körper, den ich der Kürze halber mit dem Namen Phenylenblau bezeichnen will, das schon früher von mir aufgefundene Paradiamidodiphenylamin, erhalten.

Als einige Zeit nach meiner Publikation Hr. Bernthsen³⁾ die richtige Zusammensetzung des Methylenblaus feststellte, und diesem analoge Farbstoffe aus dem Thiodiphenylamin darstellte, hat das Tetramethyldiamidodiphenylamin die Aufmerksamkeit verschiedener, über die Constitution von Farbstoffen speculirender Chemiker auf sich gezogen.

Zuerst war es Hr. Majert⁴⁾, welcher ein Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylamins in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung, zu Patent anmeldete. Die Anmeldung enthält eine Reihe von recht gut ersonnenen Fabrikationsmethoden, und ist ausserdem reichlich mit Formelgleichungen und Constitutionsformeln illustriert.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 308.

²⁾ Diese Berichte XVI, 464.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1025.

⁴⁾ Patentanmeldung Kl. 22, M. 2684, III.

Einige Monate später brachte Hr. Möhlau¹⁾ eine Abhandlung in diesen Berichten, in welcher er einen Theil der Majert'schen Patentanmeldung reproducirte. Bald darauf theilten Erlenmeyer²⁾ und Bernthsen³⁾ gleichzeitig mit, dass sie die betreffende Reaktion ebenfalls beobachtet hätten, und Ersterer knüpft seinerseits eine Reihe von theoretischen Betrachtungen über die Constitution des Methylenblaus, und des Dimethylphenylengrüns an diese Mittheilung. Ich kann nun mittheilen, dass ich ebenfalls die Reaktion schon vor längerer Zeit beobachtet habe, muss aber gleichzeitig die Ansicht aussprechen, dass eine Methylenblausynthese aus Tetramethyldiamidodiphenylamin in Wirklichkeit wohl gar nicht ausgeführt worden ist.

Oxydirt man eine schwefelwasserstoffhaltige, saure Lösung der obigen Base mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe nicht blau, sondern grün. Es wird zunächst trotz des überschüssigen Schwefelwasserstoffs Dimethylphenylengrün gebildet. Erst nach längerem Stehen und wechselweisem Zusatz von Schwefelwasserstoff und Oxydationsmittel erhält man schliesslich eine rein blaue Lösung. Die Menge des gebildeten Farbstoffes ist aber sehr gering, und konnte trotz vieler Versuche nicht über 5 pCt. der Theorie gesteigert werden.

Es kann an und für sich bei solchen Ausbeuten wohl kaum ein Schluss auf die Constitution des gebildeten Körpers gezogen werden, fasst man aber die Eigenschaften des Phenylengrüns näher ins Auge, so ist die Bildung des Methylenblaus sehr leicht verständlich, auch ohne dass man einen Zusammenhang zwischen der Constitution beider Körper anzunehmen braucht. Wie schon früher bemerkt, wird das Dimethylphenylengrün durch Säuren sehr leicht zersetzt; säuert man die grüne Lösung mässig mit Salzsäure an, so nimmt sie beim Stehen bald eine schmutzig grauviolette Farbe an, es tritt ein starker Chinongeruch auf, und beim Uebersättigen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Dimethylamin. Wenn nun aus dem grünen Körper $C_{16}H_{20}N_3Cl$ Chinon und Dimethylamin entstehen, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dass diese Zersetzung nach der Gleichung $C_{16}H_{20}N_3Cl + 2H_2O = C_6H_4O_2 + NH(CH_3)_2 + (CH_3)_2NC_6H_4NH_2 + HCl$ vor sich ginge. Alsdann wird Dimethylparaphenylendiamin das dritte Produkt der Zersetzung. Ich habe nun diese Base bis jetzt noch nicht unter den Zersetzungsprodukten nachweisen können, da sie aber wie auch Hr. Möhlau⁴⁾ beobachtet hat, bei der Zersetzung des dem Phenylengrün durchaus analogen Indonaphtols neben Naphtochinon ent-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2728.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2857.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2896.

⁴⁾ Es lässt sich übrigens durch Reduktion und Oxydation des Indophenols und Indonaphtols ebenso leicht Methylenblau erhalten als aus dem Phenylengrün.

steht, so ist wohl anzunehmen, dass sie in diesem Fall durch Einwirkung des gebildeten Chinons weiter zersetzt wird. Da nun die Bildung des Methylenblaus stets in saurer Lösung vor sich geht, und das Phenylengrün dabei als Zwischenprodukt auftritt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei dessen Zersetzung durch Säure das entstehende Dimethylparaphenylendiamin im Entstehungszustande durch den Schwefelwasserstoff in Methylenblau übergeführt wird. Entstände Letzteres direkt aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin, so müsste auf diesem Wege voraussichtlich eine viel höhere Ausbeute zu erzielen sein, als aus Dimethylparaphenylendiamin. Charakteristisch ist übrigens die auch von Hrn. Bernthsen beobachtete Thatsache, dass bei Oxydation eines schwefelwasserstoffhaltigen Gemenges von Dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin nur die erstere Base angegriffen wird, die letztere dagegen unverändert bleibt.

Ebenso spärlich wie aus der methyilirten Base des Methylenblaus, entsteht aus dem Diamidodiphenylamin das Lauth'sche Violett.

Dass die Lauth'schen Farbstoffe Derivate des Diphenylamins sind, ist wohl nach den Bernthsen'schen Versuchen kaum zu bezweifeln, doch möchte ich grade aus dem geringen Erfolg des obigen Versuches den Schluss ziehen, dass ihre Constitution von der des Dimethylphenylengrüns und des Phenylenblaus völlig verschieden ist.

Hr. Erlenmeyer stellt für das Dimethylphenylengrün eine von der meinigen etwas abweichende *Constitutionsformel* auf. Anstatt darin eine substituirte Ammoniumgruppe anzunehmen, hält er es für wahrscheinlicher, dass bei der Oxydation eine am Stickstoff befindliche Methylgruppe angegriffen würde, und eine Methylengruppe die Bindung zweier Stickstoffatome bewirkte. In ähnlicher Weise hat Fischer früher die Bildung des Bittermandelölgrünes aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan erklärt, doch hat er wohl diese Ansicht später selbst zu Gunsten eines fünfwerthigen Stickstoffatoms fallen lassen. Mir scheint es ziemlich unwahrscheinlich, dass in dem Phenylengrün eine solche Methylengruppe die Bindung zweier Stickstoffatome bewirken solle, während letztere doch in dem, aus Paraphenylendiamin entstandenen, Phenylenblau direkt mit einander verbunden sein müssen. Eine so totale Verschiedenheit der Constitution müsste nach meiner Ansicht einen völlig verschiedenen Charakter beider Verbindungen hervorrufen, und doch sind beide in ihren Eigenschaften ausserordentlich verwandt.

Dass übrigens die Indophenole von Witt diesen Farbstoffen durchaus analog, und ebenfalls Derivate des Diphenylamins, oder Naphtylphenylamins sind, hat wohl auch ohne die theoretischen Spe-

kulationen des Hrn. Möhlau¹⁾ schon jeder Chemiker, welcher die Arbeit verfolgt hat, vermuthet, und es ist nur zu bedauern, dass Hr. Möhlau nicht auch das bis jetzt fehlende Beweismaterial für diese Vermuthung beigebracht hat.

Die gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit primären, sekundären und tertiären Basen ist eine fast unerschöpfbare Quelle neuer Farbstoffe, und hat mir schon eine grosse Anzahl sehr interessanter Körper in die Hände geführt. Vermuthlich gehört auch das Anilinschwarz in diese Reihe. Einen demselben sehr nahestehenden, vielleicht mit dem niedrig oxydirten Schwarz, den sogenannten Emeraldin, identischen Körper erhielt ich schon früher²⁾ durch Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenylendiamin und Diphenylamin. Derselbe Körper entsteht übrigens durch Oxydation des von Witt und mir dargestellten Para-Monamidodiphenylamins, entweder für sich, oder reichlicher bei Gegenwart eines Moleküls Anilin. Im ersteren Falle unter reichlicher Chinonbildung. Dem Körper scheint die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ zuzukommen. Da das Paradiamidodiphenylamin, wie ich schon früher nachgewiesen habe, in naher Beziehung zu den Safraninfarbstoffen steht, will ich in Bezug auf Letzteres hier noch einiges hinzufügen.

Bald nach meiner Publikation erschien in diesen Berichten³⁾ eine Arbeit des Hrn. Bindschedler, welche einen Theil meiner Resultate bestätigte. Andererseits liessen die von Hrn. Bindschedler ausgeführten Analysen des Safranins einen um 2 Atome niedrigeren Wasserstoffgehalt im Safranin annehmen. Ich habe mich nun nachträglich davon überzeugt, dass der Wasserstoffgehalt von mir etwas zu hoch gefunden wurde, und dass die Formel des Phenosafranins $C_{18}H_{12}N_4$ und nicht $C_{18}H_{16}N_4$ ist. Die von mir für die Diazoverbindung, das Acetylderivat und die Aethylderivate gefundenen Zahlen lassen sich mit dieser Formel ebenfalls gut in Einklang bringen.

Andererseits muss ich hier auch einen Irrthum wiederlegen, in welchen Hr. Bindschedler nach meiner Ansicht verfallen ist. Derselbe giebt an, dass zur Umwandlung des Safranins in die Leukobase je 4 Wasserstoffatome für 1 Mol. Safranin nöthig wären. Er zieht diesen Schluss aus der zur Reduktion des Farbstoffes nothwendigen Menge von Eisenoxydulsalz.

Da nun eine saure Eisenvitriollösung das Safranin nicht reducirt, nehme ich an, dass er in alkoholischer Lösung gearbeitet hat. Kocht man nun eine alkoholische Safraninlösung mit einer zur Reduktion unzureichenden Menge von Eisenoxydulsalz, filtrirt den Niederschlag

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2843.

²⁾ Verh. d. Ver. zur Beförderung des Gewerbleisses. 1879.

³⁾ Diese Berichte XVI, 864.

ab, und wäscht gut aus, so besteht derselbe keineswegs aus reinem Eisenoxyd, sondern ist stark oxydulhaltig. In Salzsäure gelöst, giebt er mit rothem Blutlaugensalz eine reichliche blaue Fällung. Die Bestimmung kann demnach nicht richtig sein, sondern muss nothwendig zu hohe Resultate ergeben.

Wird eine mit Salzsäure stark angesäuerte Safraninlösung von bekanntem Gehalt zum Sieden erhitzt, und unter Ausschluss des Luftsaauerstoffs allmählich mit einer titrirten Zinnchlorürlösung versetzt, so verbraucht man bis zur eintretenden Entfärbung ziemlich genau 1 Mol. Zinnchlorür für jedes Molekül Safranin. Das Safranin addirt somit, wie alle bis jetzt in dieser Hinsicht studirten Farbstoffe beim Uebergang in die Leukobase nur 2 Atome Wasserstoff.

Was schliesslich die von mir für das Safranin aufgestellte Constitutionsformel betrifft, so liesse sich dieselbe allenfalls auch der Formel $C_{18}H_{14}N_4$ anpassen. Da es mir bis jetzt jedoch in keiner Weise gelungen ist, das Phenosafranin aus Triphenylamin darzustellen, ist es wohl besser, bis zur Beschaffung weiterer Thatsachen, auf eine Constitutionsformel für das Safranin zu verzichten. Ich setze diese Arbeiten weiter fort, und hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Wiesbaden. Organisches Laboratorium von Dr. C. Schmitt.

64. F. W. Dafert: Ueber die Bildung des Mannits aus Dextrose und Laevulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

C. Scheibler hat in jüngster Zeit¹⁾ mitgetheilt, dass er auf Grund verschiedener Beobachtungen die Entstehung des Mannits aus Dextrose und Laevulose durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Rechnung eines sekundären Processes setzt und reservirte sich unter einem das diesbezügliche Arbeitsgebiet. Um Collisionen, die zwar nicht wahrscheinlich, aber immerhin möglich sind, zu vermeiden, erlaube ich mir schon heute über eine Reihe von Versuchen zu berichten, welche ich bei Gelegenheit einer grösseren, demnächst zu publicirenden Arbeit über die Oxydationsprodukte des Mannits im Laboratorium Prof. Soxhlet's in München angestellt habe, und welche mich bezüglich der Dextrose zur gleichen Ansicht führten, welche C. Scheibler an angezogener Stelle vertritt.

¹⁾ C. Scheibler, diese Berichte XVI, 3010.

Ich bin zu derselben gerade auf entgegengesetztem Wege, durch Studium der Oxydationsprodukte des Mannits gelangt.

Die Produkte dieser Oxydation sind, wie ich zeigen werde, je nach der Art des Oxydationsmittels, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur:

Kohlensäure, Wasser, Ameisensäure, Mannitsäure, Zuckersäure, inaktive Weinsäure und wahrscheinlich auch Glycolsäure.

Ausserdem erhält man bei vorsichtigem Verfahren stets, und zwar habe ich dies bei Platinmoor, übermangansaurem Kalium und Sapetersäure constatirt, ein Produkt, welches mit dem von Gorup-Besanez im erstgenannten Falle beobachteten¹⁾ Gemenge eines gährungsfähigen Zuckers und eines mannitanartigen Körpers identisch ist. Ich habe diese beiden Oxydationsprodukte näher untersucht und bin zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die sogenannte Mannitose gehört ihrem ganzen Verhalten nach zur Gruppe der Glucosen.

2. Die Mannitose ist nicht, wie Gorup-Besanez angiebt, vom Traubenzucker nur durch die optische Inaktivität verschieden, sondern ganz bestimmt durch ihr Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure, Fehling'sche und Knapp'sche Lösung, wie aus der folgenden vergleichenden Zusammenstellung hervorgeht (siehe Seite 229):

Die Aehnlichkeit zwischen Laevulose und Mannitose ist so auffallend, dass ich nicht zögern würde, sie für identisch zu erklären, wenn es mir gelungen wäre, die erstere in einer deutlich optisch aktiven Form zu erhalten. Der beigemengte Körper ist eine Substanz, deren Verhalten nach keiner Richtung hin charakteristisch ist (ein fade schmeckender, Fehling'sche Lösung nicht reduzierender, nicht vergärbbarer, optisch inaktiver (?) Syrup), es sei denn, dass man in ihrer Reaktionsunfähigkeit eine Aehnlichkeit mit Mannitan, Dextran und dergleichen noch so gut als unbekanntem Verbindungen findet. Dextrose oder einen dextroseartigen Körper habe ich nie beobachten können. Mit Natriumamalgam behandelt, bildet sich aus diesem Gemenge wieder Mannit, was mich zu dem Schlusse führte: Es könne durchaus nicht die Folge einer unter ungünstigen und ungeeigneten Umständen vorgenommenen Oxydation sein, dass man aus demselben Mannit, welcher aus Dextrose durch Reduktion entsteht, nicht auch durch Oxydation wieder Dextrose erhalten können, wenn die gegebenen Bedingungen sogar die Existenz der leichtveränderlichen, laevuloseartigen Mannitose gestatten, d. h. dass nicht aus Dextrose, sondern aus einem sekundären Produkt, vielleicht aus dem bei-

¹⁾ Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 118, p. 257.

Eigenschaften	Dextrose.	Lävulose.	Mannitose.
	Süßer, leicht krystallisierender Syrup; vergährbar	Süßer, schwer krystallisierender Syrup; vergährbar	Süßer Syrup; vergährbar (48.43 procentiger Alkohol)
Verhältniss des Reduktionsvermögens gegen Fehling'sche und Knapp'sche Lösung ¹⁾	1:1	1:1.10	1:1.17.
Löslichkeit in Alkohol	schwer löslich	leicht löslich	leicht löslich.
Einfluss von HCl ²⁾	beständig	wird zerstört	wird zerstört.
Einfluss von SO ₂ , H ₂ (vgl. Ann. Chem. Pharm. 175, 181)	—	Ameisensäure	Ameisensäure.
Einfluss von SO ₂ , H ₂ und MnO ₂	Ameisensäure	Ameisensäure	Ameisensäure.
Verbindungen mit Basen	beständig, mit alkoholischem KOH, Barytlösung, wenig Kalklösung und Weingeist Niederschläge	Leicht veränderliche Niederschläge mit KOH, Baryt- und Kalkwasser nach Zusatz von Weingeist; die feste Kalkverbindung der Lävulose ist aus der Mannitose noch nicht erhalten worden.	
Optisches Verhalten	rechts drehend	linksdrehend	scheinbar inaktiv oder schwach linksdrehend ³⁾ .

¹⁾ Das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung = 1 gesetzt. Das Reduktionsvermögen gegen Sachsse'sche Lösung ist noch nicht ermittelt.

²⁾ Unter gleichen von E. Sieben festgestellten, noch nicht publicirten Bedingungen in ca. 1 procentiger Lösung.

³⁾ Noch nicht genau festgestellt.

gemengten Körper, der, wie schon Goup-Besanez angiebt, entweder die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_6H_{12}O_5$ oder dergleichen hat, durch Natriumamalgam Mannit gebildet wird. Neuerliche Oxydation dieser zwei Substanzen vermindert das Reduktionsvermögen, weshalb sie auch nicht gut Zwischenprodukte von Mannit und Dextrose sein können.

Aus obigem ergibt sich weiter, dass man für die Laevulose denselben Schluss noch nicht ziehen kann, da die Eventualität einer physikalischen Isomerie resp. Identität der Mannitose mit dieser Zuckerart nicht ausgeschlossen ist. Da es mir erst vor Kurzem gelungen ist, einen Weg zur Abscheidung der Mannitose und ihre Trennung von der indifferenten Beimengung zu finden (mit Hilfe einer Kalkverbindung derselben, welche durch Weingeist aus dem Filtrate des bei niedriger Temperatur mit dem Zuckersyrup digerirten Kalkbreies abgeschieden wird), kann ich die letztere Frage zur Stunde noch nicht beantworten.

Indem ich mir die vorliegenden, noch nicht zur Publikation bestimmt gewesenen Daten schon heute mitzutheilen erlaubte, bitte ich gleichzeitig, mir die fernere Ausarbeitung des betretenen Gebietes überlassen zu wollen.

Poppelsdorf-Bonn a/Rh., im Januar 1884.

Laboratorium der Versuchsstation der kgl. landw. Akademie.

65. M. v. Pettenkofer, Adolf Baeyer und Clemens Zimmermann: Ueber die Reinigung des Liebig-Denkmal in München.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Dienstag den 6. November 1883 verbreitete sich in München die Nachricht, dass das erst im August desselben Jahres enthüllte Liebig-Denkmal am Maximiliansplatze, ein Meisterwerk der Bildhauerkunst, durch ruchlose Hände geschändet worden sei. Das Monument war durch eine sehr grosse Anzahl von Flecken und Streifen im höchsten Grade entstellt. Da man zuerst glaubte, dieselben seien durch Bewerfen der Statue mit Strassenkoth u. s. w. hervorgerufen worden, so liess die zuständige Behörde durch Arbeiter versuchen, das Denkmal durch Waschen mit Wasser zu reinigen; allein diese überzeugten sich bald von der Nutzlosigkeit einer solchen Procedur, indem es ihnen nur gelang, die auf den Flecken liegende Substanzkruste zu entfernen, wodurch sie leider der später berufenen Commission von Sachverständigen das passendste Untersuchungsmaterial raubten. Auf Veranlassung des Magistrates traten nun Freitag den 9. November die Verfasser

dieses Berichtes zusammen, um die ganze Angelegenheit in die Hand zu nehmen. Die Statue bot bei näherer Besichtigung folgendes Bild. Es liessen sich an derselben ungefähr 300 schwarze Flecken, welche fast alle rund und haselnussgross waren, und eine Reihe von Streifen wahrnehmen: 14 höchst intensive Flecken sassan im Gesichte (1 am Kinn, 5 an der Wange und dem Backenknochen, 3 an der Schläfe, 2 hoch oben an der Stirne, 1 am rechten Nasenbein, 1 oberhalb des rechten Auges, 1 in der linken Ohrmuschel), 2 schwache streifenartige Flecken im Haar; Hals und Hemdkragen zeigten je zwei einander gegenüberliegende Flecken, der Kragen des Talars und dieser selbst waren durch mehr als 200 Flecken besudelt. Am Stuhle fanden sich vier langgezogene Streifen, auf der linken oberen Fläche des kleinen Marmorsockels eine grosse Anzahl kleiner runder Flecken, offenbar von Tropfen einer Flüssigkeit herrührend. An der vorderen Seite des Sockels, fast in der Mitte desselben, zog sich ein handbreiter, schwarzer Streifen von oben bis unten. Die rechte Seite der Marmorstatue war mit Ausnahme des Fleckens über dem Auge vollständig verschont geblieben, auch nicht der kleinste Spritzfleck liess sich entdecken; wir sind deshalb der festen Ueberzeugung, dass der Frevler, auf der rechten Seite des Marmorsockels stehend, die Flecken durch Tupfen mit dem Finger, wahrscheinlich dem Daumen, hergestellt hat; die Annahme, dieselben seien durch Anwendung einer Spritze u. s. w. von unten aus gemacht worden, verlor bei genauer Besichtigung und nach einigen mit verschiedenen Spritzen angestellten Versuchen jede Wahrscheinlichkeit.

Der mächtige Granitsockel, auf welchem die Marmorstatue ruht, zeigte an der vorderen Seite einen breiten schwarzen senkrechten Streifen, welcher unmittelbar unter der Bronceguirlande begann und bis zum Fusse des Sockels reichte; weiter liess sich eine Reihe kleinerer Flecken am Granit auffinden. Diese Verunreinigungen schienen sämmtlich durch Spritzen oder Ausschütten der verwendeten Lösung hervorgerufen zu sein.

Unsere erste Aufgabe musste es nun sein, die Natur der Flecken festzustellen. Wir bearbeiteten zunächst einen kleinen Flecken unterhalb des Fusses mit verschiedenen Reagentien und konnten hierbei die Anwesenheit von Mangan feststellen. Der Hauptbestandtheil der Flecken wurde auf der am Granitsockel befindlichen Bronceguirlande, welche verschiedene schwarzmetallisch aussehende Punkte und Streifen zeigte, ermittelt. Als dieselben mit Salpetersäure betupft wurden, verschwanden sie augenblicklich und aus der erhaltenen Lösung schied sich auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ab, welches sich rasch violett färbte und in Ammoniak leicht löste. Das Vorhandensein von Silber wurde weiter im Laboratorium durch die Analyse eines kleinen Fleckens auf einem Marmorstückchen, welches Hr. Bildhauer Rümman aus einer dem Beschauer nicht ersichtlichen

Stelle des Marmorsockels ausgemeisselt hatte, bestätigt. Es mag hier erwähnt sein, dass dieser Flecken sich einige Millimeter tief in den Marmor erstreckte.

Den analytischen Ergebnissen zufolge bestanden also die Flecken aus Silber und etwas Mangan (Mangandioxydhydrat) und waren höchst wahrscheinlich durch Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erzeugt worden. Der Thäter stellte wohl beide Lösungen oder wenigstens eine derselben erst am Monumente selbst her, da ein sehr glaubwürdiger Zeuge innerhalb des Marmorreliefs an der linken Seite des Denkmals bald nach der Besudelung desselben ein Kryställchen von Kaliumpermanganat fand. Es dürfte vielleicht noch die Mittheilung interessiren, dass wir an der Gartenplanke des der Familie Graf v. Poggi gehörigen Hauses, welches in der Nähe des Monumentes in südwestlicher Richtung liegt, eine starke schwarze Rinne, von Ausgiessen einer Flüssigkeit herrührend, beobachteten, die vollständig das Aussehen von reducirtem Silber hatte. Ein Bediensteter gab an, dass dieselbe kurze Zeit nach der Verunreinigung des Denkmals bemerkt worden sei. Wir konnten durch eine Analyse, welche wir mit von dem Zaune abgeschabter Substanz ausführten, feststellen, dass der erwähnte Streifen in der That viel Silber enthielt; durch dieses Resultat war zugleich auch die Richtung des Weges, welchen der Thäter nach der Besudelung der Statue eingeschlagen hatte, angegeben.

Nachdem die Natur der Flecken aufgeklärt war, handelte es sich darum, eine Methode aufzufinden, mittelst deren die Flecken vollständig und ohne den Marmor oder Granit im Mindesten anzugreifen entfernt werden konnten¹⁾. Zu diesem Zwecke stellte jedes Commissionsmitglied im Laboratorium Versuche mit Flecken an, welche durch Betupfen oder Bestreichen von Marmor- und Granit-Stücken mit Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erhalten worden waren. Marmor und Granit saugen im bearbeiteten Zustande, wie dies bei einer Statue der Fall ist, mit grösster Leichtigkeit Flüssigkeiten ein; so drang die verwendete Silberlösung nach kurzer Zeit mehrere Millimeter tief ein. Bald nachdem ein Marmorstück mit der letztgenannten Lösung betupft worden war, bildete sich ein bräunlicher Fleck auf demselben; nach ein bis zwei Stunden erschien

¹⁾ Sowohl brieflich als auch durch die Presse wurden uns verschiedene Reinigungs-Methoden empfohlen. Wenn auch dieser Umstand einen erfreulichen und anerkennenswerthen Beweis von allseitigem Interesse und Theilnahme lieferte, so konnten wir uns doch weder einer der neu empfohlenen noch der schon bekannten älteren Methoden bedienen, da durch dieselben entweder der Marmor angegriffen oder eine völlige Beseitigung der Flecken nicht erzielt wurde.

dieser bereits tiefschwarz gefärbt und glich in jeder Beziehung vollkommen den Flecken am Monumente. Die auf einem im Freien befindlichen Denkmale reichlich abgelagerten organischen Substanzen mögen die Reduktion der Silberlösung noch rascher herbeigeführt haben. Eine auf Marmor getupfte Kaliumpermanganatlösung wurde erst nach längerer Zeit vollkommen zu Mangandioxydhydrat reducirt. Auf Granit gebrachte Silber- und Manganlösung verhielt sich ebenso wie auf Marmor.

In grosser Zahl angestellte Versuche führten uns sehr bald zur Auffindung einer Methode, welche uns die Möglichkeit einer vollständigen Reinigung des Denkmals höchst wahrscheinlich machte und wohl in vielen Fällen z. B. zur Entfernung von Silberflecken auf Marmorplatten u. s. w. sich mit Erfolg verwenden lassen wird. Das Princip dieser Methode beruht darauf, Silber und Mangan erst in die Schwefelverbindungen überzuführen und dann letztere in Cyankaliumlösung aufzulösen. Sowohl frischgefälltes als auch getrocknetes Schwefelsilber wird leicht von Cyankalium-Lösung aufgenommen, die Auflösung von Schwefelmangan in dem genannten Reagens erfolgt langsamer, aber ebenfalls vollständig. Wir verfahren bei der Behandlung der von uns auf Marmor dargestellten Flecken in folgender Art.

Die Flecken wurden wiederholt mit gelbem Schwefelammonium bestrichen und hierauf der Einwirkung einer concentrirten Lösung von Cyankalium ausgesetzt: sie waren nach zwei bis drei Tagen vollständig verschwunden und sind, wie vorauszusehen war, bis heute, obwohl die Marmorstücke im Freien liegen und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt sind, nicht wiedergekehrt.

Nachdem wir im Laboratorium unter Anwendung der besprochenen Methode so günstige Erfolge errungen hatten, nahmen wir Dienstag den 20. November unsere Thätigkeit am Monumente, welches man unterdessen mit einer heizbaren Bretterhülle umgeben hatte, wieder auf und erprobten die Wirksamkeit unserer Methode zunächst an zwei auf der Hand befindlichen Flecken, welche sich durch ihre Grösse und intensive Schwarzfärbung auszeichneten. Auf diese Flecken wurde eine Paste aus gemahlenem Porzellanthon, welche mit Schwefelammonium getränkt war, gesetzt, dieselbe nach 24 Stunden erneuert und abermals einen Tag liegen gelassen. Nachdem hierauf die Schwefelammoniumpaste entfernt und die Flecken mit Wasser gewaschen worden waren, wurde eine mit concentrirter Cyankaliumlösung angeriebene Paste aufgedrückt. Als letztere nach vier Stunden abgenommen wurde, hatten die Flecken bereits sehr an Intensität verloren; nach erneuter Behandlung mit einer Cyankaliumpaste liessen sich am folgenden Tage auch nicht die geringsten Spuren von einem Flecken auffinden. Der Erfolg unserer Methode entsprach also vollkommen den Hoffnungen, die wir

an sie geknüpft hatten. Sämmtliche Flecken an der Marmorstatue mit Ausnahme derjenigen im Gesicht wurden jetzt an einem Tage auf die obige Weise in Behandlung genommen: Mittwoch den 28. November waren sie ohne Ausnahme vollständig verschwunden. Die Flecken am Stuhle und Marmorsockel entfernten wir in gleicher Weise, wobei es nur auffällig war, dass einige derselben, besonders ein sehr langgestreckter Streifen am Stuhle, sich ausserordentlich hartnäckig zeigten und erst nach öfters wiederholter Behandlung mit Schwefelammonium und Cyankalium vollkommen verschwanden. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist wohl in der Beschaffenheit oder der Bearbeitung des Marmors an den betreffenden Stellen zu suchen.

Donnerstag den 29. November begannen wir die Arbeit am Gesichte, wurden aber empfindlich durch die plötzlich eintretende starke Kälte gestört, so dass wir erst Donnerstag den 13. Dezember ans Ziel kamen. An diesem Tage zeigte sich die Statue nach Abnahme der Pasten in ihrer ursprünglichen Reinheit und Schönheit.

Die Behandlung und Entfernung der Flecken am Granitsockel war verhältnissmässig einfach. Wir deckten dieselben wiederholt mit einer Cyankaliumpaste und fanden sie schon nach zwei Tagen völlig verschwunden.

Nachdem wir auf diese Weise unsere Aufgabe erfüllt hatten, fanden sich auf unsere Einladung hin Samstag den 22. Dezember die Herren I. Bürgermeister Dr. von Erhardt, Baurath Zenetti und Bildhauer Rümman, der Vollender des Denkmals, am Momente ein und constatirten die vollkommene Reinigung des Standbildes in einem darüber aufgenommenen Protocolle.

Wir schliessen diesen Bericht über unsere Thätigkeit am Liebig-Monumente mit dem innigen Wunsche, dass das herrliche Denkmal künftig vor frevelnden Händen bewahrt bleiben möge.

München, den 23. Januar 1884.

Dr. M. von Pettenkofer. Adolf Baeyer.
Clemens Zimmermann.

66. L. Rügheimer: Notiz über Abkömmlinge der Malonsäure.

[Aus dem neuen chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Eine im ersten Heft dieses Jahrgangs der Berichte, welches soeben in meine Hände gelangt, S. 133. veröffentlichte Untersuchung von M. Freund veranlasst mich zu nachfolgender Notiz:

Schon seit mehreren Monaten bin ich damit beschäftigt, eine Condensation zwischen Anilin und Malonsäure im Sinne folgender Gleichung zu erzielen:



indem ich hoffe, auf diesem Wege zu Dioxychinolin zu gelangen. Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien das Monoanilid der Malonsäure, dessen Aethylester ich durch Erhitzen von gleichen Molekülen Anilin und Malonsäureester zu erhalten hoffte. Allein bei der Reaktion beider Körper in geschlossenen Röhren bei 160—170° erhält man im Wesentlichen das Dianilid der Malonsäure, einen bei 222—223° schmelzenden, aus Alkohol und verdünnter Essigsäure in Nadeln krystallisirenden, in Wasser und Aether unlöslichen Körper, neben unangegriffenem Malonsäureester. Auch wenn man mit Alkohol verdünnt, ist das Resultat kein wesentlich anderes; bei 130° scheint Einwirkung noch nicht stattzufinden, während nach dem Erhitzen auf 150° neben unverändertem Malonsäureester der Hauptsache nach Dianilid vorgefunden wird, welches aus dem Alkohol fast rein auskrystallisirt. Essigsäureanhydrid wirkt bei 100° auf das Dianilid anscheinend nicht ein, siedendes Essigsäureanhydrid greift dasselbe an; es entsteht neben braunen Produkten ein aus Ligroin in breiten Nadeln krystallisirender Körper. Concentrirte Schwefelsäure bildet aus dem Dianilid bei 150° eine aus Wasser in grossen Tafeln krystallisirende Säure¹⁾. Beide Körper sind noch nicht analysirt.

Einen besseren Weg zur Herstellung der Malonanilsäure scheint die Einwirkung der Malonsäure selbst auf Anilin zu bieten. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Körper auf 105°, so erhält man eine in kleinen Säulen krystallisirende, bei 132° unter Zersetzung schmelzende Säure, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als Malonsäure und dem Anscheine nach Malonanilsäure ist. Die Säure, welche bei dieser Reaktion in grösserer Menge entsteht, ist noch nicht analysirt.

¹⁾ Seit der Absendung des Manuskripts ausgeführte Bestimmungen des Krystallwassers und des Stickstoffs sprechen für die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, so dass also die Säure durch Eintritt zweier Sulfogruppen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Dianilids entstanden ist.

Auch das Studium der Einwirkung von Anilin auf Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, habe ich bereits begonnen. Lässt man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur in Benzollösung auf einander wirken, so fällt aus dieser neben salzsaurem Anilin ein aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus. Derselbe schmilzt bei $208-210^\circ$, einmal geschmolzen erstarrt er nicht wieder. Er löst sich in Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in kohlen-saurem Natron. Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. Die durch Schütteln mit Salzsäure von überschüssigem Anilin befreite Benzollösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen zähflüssigen Syrup, dessen Untersuchung fortgesetzt werden soll, sobald grössere Mengen dargestellt sein werden.

Ich gedenke die Untersuchung der Einwirkung von Aminbasen auf Aethylmalonylchlorid und alkylirte Aethylmalonylchloride, deren Studium von Freund bis jetzt noch nicht in Angriff genommen ist, fortzusetzen; auch werde ich in Verfolgung der oben ausgesprochenen Idee die Untersuchung des Einflusses wasserentziehender Mittel auf Malon-anilsäure und analog constituirte Körper weiter führen, ein Gebiet, auf welches Freund seine Untersuchungen — wie ich aus dem schliessen muss, was er über die Richtung sagt, die er denselben zu geben gedenkt — nicht ausdehnen wird.

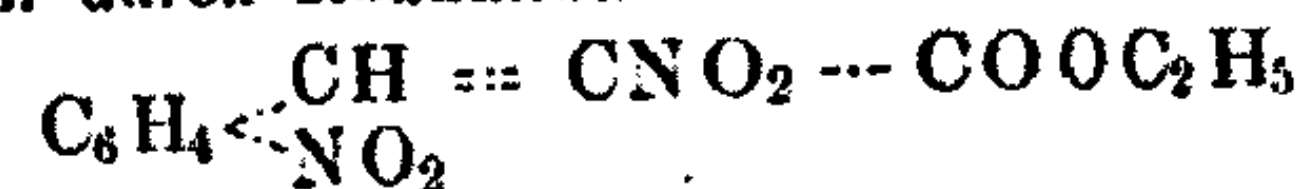
Kiel, den 30. Januar 1884.

87. P. Friedlaender: Ueber eine Bildung von Paraamido-benzoylanid.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor einiger Zeit beobachteten C. Mähly und ich ¹⁾ die Bildung einer Base $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2$, welche in beträchtlicher Menge (ca. 30 pCt. der Theorie) bei der Reduktion des Paranitrophenylnitroacryl-säureäthers neben dem als Hauptprodukt entstehenden Paraamido-phenylalanin auftritt. Nachdem die Anwesenheit nur einer (Para-) Amidogruppe durch verschiedene Reaktionen constatirt war, wurde die Vermuthung ausgesprochen, die Base möchte der Klasse der von Städel mit dem Namen Amphinitrile bezeichneten Verbindungen

angehören und die Atomgruppierung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{---} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ besitzen, deren Zustandekommen durch Reduktion von



¹⁾ Diese Berichte XV.

leicht erklärlich ist. Eine nähere Untersuchung hat indessen sehr bald das Irrthümliche dieser Ansicht ergeben; nachstehende Versuche lassen die Verbindung unzweifelhaft als Paramidobenzylecyanid



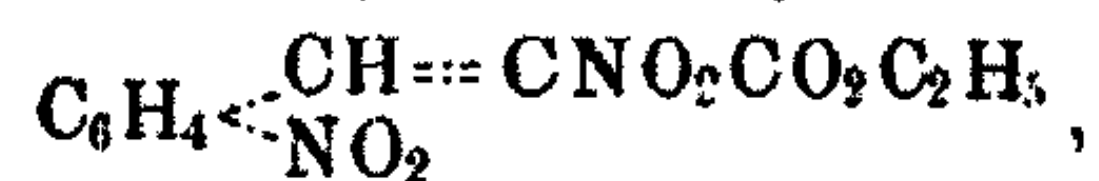
geht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in die Cyangruppe über und nur die eigenthümliche, meines Wissens bis dahin noch nicht beobachtete Art der Reduktion ist die Ursache, weshalb der Annahme eines derartigen Verlaufs der Reaktion anfänglich keine Beachtung geschenkt wurde. Der Nachweis hierfür lässt sich leicht auf zwei Wegen führen.

Die Verbindung wurde im Rohr mit überschüssiger Salzsäure zwei Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Verdampfen der Lösung scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat glänzende hellgelbe Blättchen aus, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien und Säuren als Amidosäure charakterisiren, ferner den Schmelzpunkt 197° , sowie alle Eigenschaften zeigen, welche Radziszewski¹⁾ und Bedson²⁾ für die Paraamidophenyllessigsäure angeben. Die Analyse ergab:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
C	63.57	63.89 pCt.
H	5.96	5.93 »

Reducirt man andererseits Paranitrobenzylecyanid mit Zinn und Salzsäure, so erhält man ein Paraamidobenzylecyanid, das sich mit der aus Dinitrozimmtsäureäther erhaltenen Verbindung in jeder Beziehung als identisch erwies. Kurze Angaben über die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege liegen bereits vor³⁾. Eine ausführlichere Beschreibung derselben gab Gabriel⁴⁾, dessen Angaben mit den unserigen vollständig übereinstimmen.

In analoger Weise verhält sich bei der Reduktion der kürzlich dargestellte Metanitrophenylnitroacrylsäureäther



über den ich nähere Mittheilungen in Bälde an anderer Stelle zu geben gedenke. Auch hier wurde neben anderen Produkten die Bildung von Metaamidobenzylecyanid nachgewiesen. Ein Repräsentant der „Amphi-

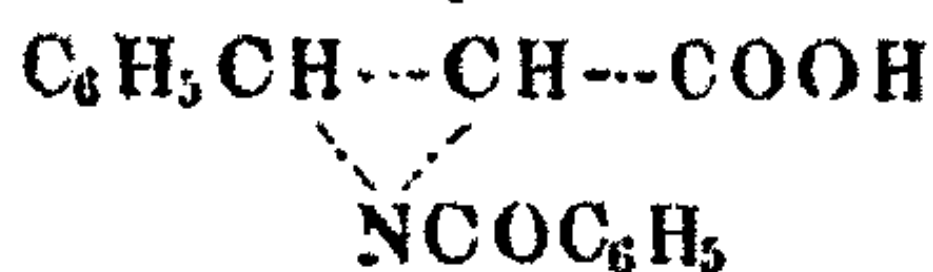
¹⁾ Diese Berichte II, 209.

²⁾ Chem. Soc. 37, 92.

³⁾ Czumpelik, diese Berichte III, 474.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 834.

nitri-« fehlt daher vorläufig noch, wenn nicht die kürzlich von J. Plöchl¹⁾ beschriebene Benzoylimidozimmtsäure



als ein (reducirtes) Derivat eines solchen zu betrachten ist. Jedenfalls jedoch scheint die Tendenz zur Bildung eines dreiatomigen Kohlenstickstoffringes, wenn es gestattet ist, aus der bei abnehmender Zahl der Kohlenstoffatome zunehmenden Unbeständigkeit derartiger ringförmiger Gruppierungen (beispielsweise Hydrocarbostyryl — Oxindol — Anthranil) einen Schluss zu ziehen, eine sehr geringe zu sein.

68. H. B. Hill: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Mucobromsäure.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor längerer Zeit haben O. R. Jackson und ich die Spaltung der Mucobromsäure durch überschüssiges Baryhydrat in Ameisensäure und Dibromacrylsäure beschrieben²⁾. Es bildet sich unter diesen Umständen durch weitere Zerlegung der Dibromacrylsäure viel Brompropionsäure. Spätere Versuche, welche die Erzielung einer besseren Ausbeute an Dibromacrylsäure zum Zwecke hatten, zeigten, dass die Reaktion auf ganz andere Weise verläuft, sobald man irgend welchen grossen Ueberschuss an Alkali vermeidet. Da vorläufige Bestimmungen mich bald überzeugten, dass in diesem Falle das Hauptprodukt eine zweibasische vier Kohlenstoffatome enthaltende Säure war, schien es mir wünschenswerth, dieselbe näher kennen zu lernen. Durch die Anwendung von Baryhydrat gewinnt man am leichtesten ein reines Produkt. Vertheilt man Mucobromsäure in wenig Wasser, neutralisirt mit Baryhydrat und fügt alsdann Barytwasser allmählich zu, so sieht man die alkalische Reaktion zuerst rasch, später langsam verschwinden. Hat man schliesslich anderthalb Moleküle Baryhydrat auf ein Molekül Mucobromsäure zugesetzt, so lässt man die alkalische Flüssigkeit über Nacht stehen und entfernt alsdann einen etwa noch bleibenden Ueberschuss an Baryhydrat durch Kohlensäure. Wird die filtrirte Lösung (etwa 300 cem auf 10 g Mucobromsäure) mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so erhält man in reichlicher Menge

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2817.

²⁾ Diese Berichte XI, 1673.

ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Barytsalz. Dieses, in kaltem Wasser schwer löslich, ist in heissem Wasser kaum reichlicher als in kaltem löslich, zersetzt sich leicht in wässriger Lösung, namentlich beim Erhitzen unter Gelbfärbung, wird jedoch in langen farblosen Prismen durch rasches Verdunsten seiner Lösung im Vacuum erhalten. Das an der Luft getrocknete Salz verliert im Exsiccator oder bei 100° etwas mehr als ein Molekül Wasser (6.11 pCt. im Mittel, Ber. 4.92 pCt.) und besitzt alsdann die Zusammensetzung $\text{BaC}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei 105—115° verliert das Salz langsam an Gewicht, zugleich wird es aber gebräunt und etwas Brombaryum gebildet.

	Berechnet für $\text{BaC}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Ba	39.37	39.00	39.19	39.54	39.34	39.56 pCt.
C	13.77	13.74	13.76	—	—	— »
H	0.86	0.95	1.06	—	—	— »
Br	22.99	22.64	23.11	—	—	— »

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz dargestellt. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die an der Luft getrocknet nichts über Schwefelsäure verlieren. Bei 70° färbt sich das Salz bräunlich, erst bei 100° verliert es jedoch merklich an Gewicht.

	Berechnet für $\text{K}_2\text{C}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
K	27.04	27.14	27.12	27.10 pCt.
H ₂ O	6.64	6.95	6.67	— »

Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich leicht in Salpetersäure auflöst, die Lösung trübt sich aber bald unter Abscheidung von Bromsilber. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich zuerst Bromsilber. Später tritt Reduktion ein. Mit wenig Ammoniak erwärmt, färbt sich das Salz sogleich schwarz. Das im Vacuum möglichst rasch getrocknete Salz ergab.

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{HBrO}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	52.82	52.53	52.78	52.64 pCt.
Br	19.56	19.38	—	—

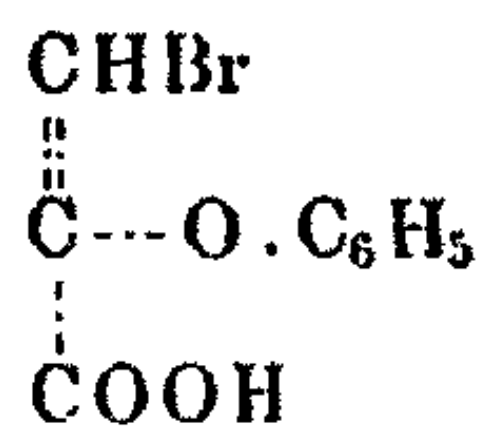
Die Reindarstellung der freien Säure ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da sie sich aus ihrer wässrigen Lösung durch andere Lösungsmittel nicht ausschütteln lässt und beim Abdampfen ihrer Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleidet. Wird das Baryumsalz mit wenig Wasser angerührt, das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die so erhaltene ziemlich concentrirte Lösung der Säure rasch im Vacuum verdunstet, so erhält man

einen dicken Syrup, welcher allmählich durch die Abscheidung von kleinen farblosen schiefen Prismen fest wird. Die syrupdicke Mutterlauge lässt sich nur schwer entfernen, und habe ich bis jetzt keine vortheilhafte Reinigungsmethode finden können. Das gut ausgepresste, über Schwefelsäure getrocknete Produkt gab folgende, mit der Formel $C_4H_3BrO_4$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden	
24.60	24.50	24.34 pCt.
1.54	1.55	1.50 »
41.03	41.00	40.86 »

Diese Säure löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol oder Aether, in Chloroform, Benzol, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ist sie dagegen fast unlöslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz bei $111-112^\circ$, doch ist es wohl möglich, dass der richtige Schmelzpunkt der Säure etwas höher liegt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive, in grosser Verdünnung noch sichtbare, granatrothe Färbung. Auf Zusatz von essigsauerm Baryt zu der mässig concentrirten Lösung krystallisirt das Baryumsalz in schönen Nadeln aus. Ueber die Struktur dieser mit der Brommalein- resp. Bromfumar-säure isomeren Säure müssen weitere Versuche Auskunft geben.

Ich möchte nur noch erwähnen, dass Phenolkalium in wässriger Lösung leicht auf die Mucobromsäure einwirkt und dass die auf diese Weise gebildete Mucophenoxybromsäure $C_4H_2(O C_6H_5) Br O_3$ nach den Versuchen von E. K. Stevens leicht in die entsprechende Phenoxybromacrylsäure übergeführt werden kann. Da diese Säure von kochender concentrirter Kalilauge nicht angegriffen wird, muss ihr wohl die Formel



zukommen.

Hrn. C. R. Sanger, welcher einen Theil der vorhergehenden analytischen Bestimmungen ausgeführt hat, sage ich meinen besten Dank.

Harvard College, Cambridge, Masson, 15. Januar 1884.

69. Ferd. Tiemann: Einiges über den Abbau von salzsaurem Glucosamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIII; vorgetragen vom Verfasser.]

Mit dem Namen »salzsaures Glucosamin« hat G. Ledderhose¹⁾ die schön krystallisirte, von ihm zuerst im chemisch reinen Zustande dargestellte Substanz bezeichnet, welche bei dem Kochen von Chitin mit concentrirter Salzsäure entsteht. Der Kohlenstoffgehalt des Chitins, des bekannten, von Odier²⁾ in den Flügeln der Käfer aufgefundenen Körpers, aus welchem die Hauptmasse der knochen- resp. hornähnlichen Organe der Coleopteren und Crustaceen besteht und der bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien nur mit der Cellulose verglichen werden kann, erscheint zum weitaus grössten Theil (nach E. Sundwick³⁾ bis zu 92 pCt.) in dem daraus gebildeten, salzsauren Glucosamin wieder; ausser diesem werden nur sehr kleine Mengen aliphatischer Säuren, wie Essigsäure und Buttersäure, bei dem Erhitzen von Chitin mit concentrirter Salzsäure gebildet. Da die genannten organischen Säuren bei lang andauernder Einwirkung starker chemischer Agentien aus den verschiedenartigsten Kohlenhydraten entstehen, erscheint es durchaus ungewiss, ob man sie als Spaltungsproducte des Chitins in eine Linie mit dem salzsauren Glucosamin stellen darf, oder ob dieselben nicht vielmehr Producte einer secundären Zersetzung des letzteren sind. Möglich ist es immerhin, dass das Glucosamin zu dem Chitin in einer ähnlichen Beziehung wie Glucose zu Cellulose steht. Die Resultate der Elementaranalysen, welche man bislang mit dem Chitin angestellt hat, können keinesfalls gegen eine derartige Auffassung geltend gemacht werden, da das Chitin eine amorphe, schwer von Beimengungen völlig zu reinigende Substanz ist, welche mithin keinerlei Garantien für chemische Reinheit bietet. Da als Umwandlungsproduct des Chitins bis jetzt nur das salzsaure Glucosamin und von diesem wiederum ausser seinen physikalischen Eigenschaften nur einige Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Ammoniak u. s. w.) mit Sicherheit bekannt sind, so müssen nach meinem Dafürhalten alle Speculationen, welche von verschiedenen Seiten über die Formel, resp. Molekulargrösse des Chitins gemacht worden sind, von einem rein chemischen Standpunkte aus betrachtet, zur Zeit noch als absolut gegenstandslose bezeichnet werden.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1200.

²⁾ Berzelius, Jahresb. 4, 247.

³⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1881, V, 389.

Die Eigenschaften des salzsauren Glucosamins hat G. Ledderhose durch mehrere mit grosser Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen¹⁾ genau gekennzeichnet. Der genannte Autor hat gezeigt, dass die im reinen Zustande glasglänzenden Krystalle der Verbindung dem monosymmetrischen Systeme angehören, dass die Substanz durch Alkalien in ähnlicher Weise wie Traubenzucker zersetzt wird, und zumal dass daraus bei Einwirkung concentrirter Natronlauge Milchsäure und Brenzcatechin entstehen, wie dies früher schon von Hoppe-Seyler für den Traubenzucker nachgewiesen worden ist. G. Ledderhose hat weiter dargethan, dass salzsaures Glucosamin ebenso reducirend wie Traubenzucker auf Fehling'sche Lösung einwirkt, dass wässerige Lösungen von salzsaurem Glucosamin die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts drehen und durch Fermente nicht in Gährung versetzt werden.

Der nämliche Autor giebt an, aus dem salzsauren Glucosamin durch Umsetzung mit Silbernitrat resp. Silbersulfat das Nitrat resp. Sulfat des Glucosamins, durch Wechselsersetzung mit Kaliumacetat das Acetat dieser Base und durch Zersetzung des Sulfats mit Bariumhydrat das freie Glucosamin, sämmtlich in deutlichen Krystallen erhalten zu haben. G. Ledderhose hat schliesslich nachgewiesen, dass bei dem Erwärmen von salzsaurem Glucosamin mit Silber- bzw. Kaliumnitrit Stickstoff entwickelt wird, und hat durch Messen des bei dieser Reaction gebildeten Stickstoffs festgestellt, dass die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{K}_2\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Cl}$$

erfolgt.

Er hat den dabei entstehenden, voraussichtlich nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zusammengesetzten, zuckerartigen Körper nur in Form eines Syrups erhalten und gezeigt, dass derselbe die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts dreht, auf Fehling'sche Lösung reducirend einwirkt, aber durch Hefe ebensowenig wie das salzsaure Glucosamin in Gährung versetzt werden kann.

Besonders die letzteren, auf die Darstellung von Derivaten des salzsauren Glucosamins bezüglichen Versuche sind im Laboratorium meines Freundes, des Professors E. Baumann, ausgeführt worden und bin ich daselbst häufig Zeuge der grossen darauf verwandten Mühe gewesen.

Trotz derselben ist es Herrn Ledderhose nicht gelungen, die erwähnten Abkömmlinge des salzsauren Glucosamins in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen und sie so mit Sicherheit als die

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie, 1878:1879, II, 213, IV, 139.

Verbindungen zu charakterisiren, als welche sie nach den bei ihrer Darstellung innegehaltenen Bedingungen erscheinen.

Die leicht eintretende Bildung von Ammoniak bei dem Erhitzen des salzsauren Glucosamins mit Alkalien und noch mehr das erwähnte Verhalten desselben gegen salpêtresaures Kalium machen es unzweifelhaft, dass in dem Glucosamin ein Ammoniakrest NH_2 vorkommt, und die Formel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{NH}_2)$ lässt diesen Körper als ein Kohlenhydrat erscheinen, in welchem ein Wasserrest durch einen Ammoniakrest ersetzt ist. Die Substanz würde danach ein intermediäres Product zwischen den Kohlenhydraten und den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen der Lebewesen sein.

Schon dieser Umstand macht den fraglichen Körper zu einem besonders beachtenswerthen.

Von der Ueberzeugung geleitet, dass es schliesslich gelingen müsse, einer Verbindung, welche durch so grosse Krystallisationsfähigkeit wie das salzsaure Glucosamin ausgezeichnet ist, noch interessantere Seiten abzugewinnen, und in der Hoffnung, dass man durch ein fortgesetztes Studium dieser Substanz vielleicht dahin gelangen könne, die Ursache der Verschiedenheiten der Kohlenhydrate von gleicher procentischer Zusammensetzung etwas weiter aufzuklären, habe ich nach Vereinbarung mit meinem Freunde, Herrn E. Baum ann. die Untersuchung des salzsauren Glucosamins seit mehreren Jahren aufgenommen.

Salzsaures Glucosamin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$, HCl .

Das geeigneteste Rohmaterial für das salzsaure Glucosamin sind die Panzer und Scheeren der Hummer. Die Darstellung der betreffenden Verbindung aus denselben gestaltet sich zu der denkbar einfachsten chemischen Operation. Man hat nur nöthig, die sorgfältig von Fleisctheilen befreiten Hummer-Scheeren und Panzer so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salzsäure auszuziehen, als von diesem Lösungsmittel mineralische Bestandtheile noch aufgenommen werden. Die dadurch weich und durchscheinend gewordenen Organe werden in concentrirter Salzsäure bei Siedehitze gelöst. Die Lösung verdünnt man mit Wasser, verjagt die überschüssige Säure durch Verdampfen, filtrirt nach einiger Zeit von ausgeschiedenen, schwarzen Zersetzungsproducten ab, kocht mit Thierkohle und bringt die davon getrennte, völlig farblose Flüssigkeit zur Krystallisation. Die letzten Krystallisationen enthalten meist etwas Gyps, der von den Chitinmassen mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten wird und sich in diesem Falle in sehr schönen, feinen Nadeln abscheidet. Man hat sich daher bei jeder Krystallisation von der gänzlichen Abwesenheit von Schwefelsäure und der völligen Verbrennbarkeit durch besondere Versuche zu überzeugen, umsomehr, als ein Gypsgehalt, wie ich im Folgenden zeigen werde, leicht zu irr-

thümlichen Interpretationen der bei der Darstellung von Derivaten des Glucosamins eintretenden Erscheinungen Veranlassung geben kann.

Auf dem angegebenen Wege lässt sich das salzsaure Glucosamin unschwer kiloweise bereiten.

Die procentische Zusammensetzung des salzsauren Glucosamins habe ich genau ebenso wie G. Ledderhose gefunden.

Elementaranalyse:

		Theorie	I.	II.	III.	
C ₆	72	33.41	33.42	—	—	pCt.
H ₁₄	14	6.48	6.82	—	—	»
N	14	6.48	—	6.65	—	»
O ₅	80	37.16	—	—	—	»
Cl	35.5	16.47	—	—	16.52	»
		215.5	100.00.			

Bei dem Studium der nächsten Derivate des salzsauren Glucosamins, d. h. bei den Versuchen, aus dieser Substanz durch Umsetzung mit den bezüglichen Silbersalzen das Sulfat, Nitrat, Acetat, Benzoat u. s. f., des Glucosamins, sowie aus dem Sulfat mit Bariumhydrat die freie Base darzustellen, bin ich zunächst nicht wesentlich glücklicher als G. Ledderhose gewesen. Ob die Umsetzung in stark verdünnten oder concentrirteren Lösungen und bei höherer oder niedriger Temperatur geschah, ob das Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade oder bei nur 20 mm Druck in einem Vacuumapparat bewerkstelligt wurde, ob die Lösungen vorher dialysirt waren oder nicht, immer wurden die bezüglichen Salze resp. die freie Base zuletzt in Gestalt von Syrupen erhalten, aus denen sich nach längerer Zeit vereinzelte Nadeln oder andere Krystallaggregate ausschieden. Durch Verarbeiten sehr grosser Mengen von salzsaurem Glucosamin wurde schliesslich die Isolirung der erwähnten Krystalle ermöglicht. Dieselben haben sich dabei aber immer entweder als unverändertes, den Zersetzungen entgangenes, salzsaures Glucosamin oder als Gyps, herrührend von einem äusserst geringen Gypsgehalt des verarbeiteten salzsauren Glucosamins erwiesen.

Jetzt endlich, nach länger als einem Jahre, sind die aus ganz reinem salzsauren Glucosamin hergestellten bezüglichen Präparate unter absolutem Alkohol zum Theil zu krystallinischen Massen erstarrt, welche demnächst weiter untersucht werden sollen.

Das freie Glucosamin habe ich auch durch Kochen des salzsauren Glucosamins mit Ammoniak, Eindampfen der Lösungen im Vacuumapparat, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit absolutem Aether wiederholt darzustellen versucht, dabei auch krystallinische, an der Luft allerdings nur wenig

beständige, weisse Massen erhalten, welche sich aber immer noch salmiikhaltig erwiesen.

Was mich zweifelhaft macht, ob freies Glucosamin sich wirklich in den erwähnten krystallinischen Massen vorfindet, ist die Beobachtung, dass weder durch Zusammenbringen der krystallinischen Flocken mit Salzsäure, noch durch Eindampfen einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Glucosamin mit Chlorwasserstoffsäure irgendwie erhebliche Mengen von salzsaurem Glucosamin zurück zu gewinnen waren. Die zu diesem Versuche benutzte wässerige Glucosaminlösung habe ich durch Zersetzen von salzsaurem Glucosamin mit Silbersulfat und Ausfällen der Schwefelsäure mit der genau äquivalenten Menge Bariumhydrat hergestellt.

Auch das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Glucosamin haben bis jetzt nicht durch Umsetzung der salzsauren Verbindung mit Bromkalium resp. Jodkalium erhalten werden können, und es sind daher Versuche in Angriff genommen worden, um zu diesen Salzen durch directe Einwirkung concentrirter Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure auf Chitin zu gelangen.

Fast scheint es demnach, als ob das salzsaure Glucosamin bei allen bisher angestellten Versuchen, es in Freiheit zu setzen resp. in die Salze anderer Säuren überzuführen, tiefgreifende Veränderungen erlitten hat.

Meine Versuche, den Ammoniakrest des Glucosamins durch den Wasserrest zu ersetzen, um so daraus einen zuckerartigen Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu gewinnen, haben ebenfalls kein völlig befriedigendes Ergebniss geliefert. Ich habe in Uebereinstimmung mit Ledderhose constatirt, dass genau die nach der Gleichung:



erforderliche Menge Stickstoff entwickelt wird, wenn man die Zersetzung unter Anwendung überschüssigen Natriumnitrits in einem Apparat ausführt, wie ich¹⁾ ihn früher für die Bestimmung der Salpetersäure in der Form von Stickoxyd angegeben habe. Man kann die Luft aus dem Apparat durch Wasserdampf oder Kohlensäure verdrängen und bekommt in beiden Fällen genau dieselben Resultate.

Wenn man die Zersetzung mit äquivalenten Mengen von Silber-Natrium- oder Bariumnitrit ausführt, die stark verdünnte Lösung im Vacuumapparat einengt, die concentrirte Lösung dialysirt, danach bei stark vermindertem Druck weiter eindampft, so gelangt man schliesslich zu einem nahezu farblosen Syrup. Wenn man denselben in absolutem Alkohol aufnimmt und diese Lösung mit absolutem Aether fällt, so scheidet sich ein Körper in weissen Flocken ab, welcher

¹⁾ Diese Berichte VI, 1042.

jedoch bis jetzt nicht in eine an der Luft beständige Form zu bringen war und stets auch noch einen geringen Stickstoffgehalt zeigte. Ich habe mich mit Herrn C. Scheibler behufs weiterer Untersuchung dieser vermuthlich zuckerartigen Substanz vereinigt. Wir haben in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Ledderhose's gefunden, dass wässerige Lösungen des erwähnten Körpers die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts drehen, stark reducirend auf Fehling'sche Lösung einwirken und durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden. Es ist uns aber bislang auf keine Weise gelungen, die Verbindung in deutlichen Krystallen, bezw. in einer für die Analyse geeigneten Form zu gewinnen.

Die Entscheidung der Frage, ob die negativen Resultate der Gährungsversuche durch einen, in der von uns untersuchten Verbindung in kleiner Menge noch vorkommenden, stickstoffhaltigen Körper bedingt werden, muss ebenfalls späteren Experimenten vorbehalten bleiben.

Die erwähnten Misserfolge, welche auch ich bei dem Studium der nächsten Derivate des Glucosamins zu verzeichnen gehabt, haben mich vor längerer Zeit bestimmt, von dem weiteren Verfolgen der bezüglichen Versuche zunächst abzusehen und alsbald die Untersuchung derjenigen Verbindungen in Angriff zu nehmen, welche aus dem salzsauren Glucosamin durch etwas weiter fortgeschrittene Zersetzungen entstehen.

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Glucosamin.

Wenn man gepulvertes, salzsaures Glucosamin mit soviel Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht versetzt, als zur Auflösung desselben bei 30—40° erforderlich ist, und die entstandene Lösung, namentlich, sobald sie dickflüssig wird, unter andauerndem Umrühren eindampft, indem man die Vorsicht gebraucht, die Schale vom Wasserbade zu entfernen, wenn die Entwicklung rother Dämpfe zu stürmisch erfolgt, so erhält man schliesslich als Rückstand eine weisse, zähe Masse vom Aussehen des Traganthgummis. Es befinden sich darin grössere Mengen von Oxalsäure, wenn die Oxydation zu heftig verlaufen ist. Bei genügend sorgsamem Operiren gelingt es, die Bildung dieser Säure fast vollständig zu vermeiden.

Die zähe Masse wird in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit gefälltem Calciumcarbonat gekocht. Etwa vorhandene Oxalsäure wird dadurch als unlösliches Calciumoxalat abgeschieden. Die von diesem und überschüssigem Calciumcarbonat abfiltrirte, gelb gefärbte Flüssigkeit ist durch Thierkohle unschwer zu entfärben. Aus der farblosen Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol ein voluminöses, allmählich krystallinisch werdendes Calciumsalz. Anfangs gelang es nur äusserst schwierig, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und

Wiederfällen mit Alkohol das Calciumsalz in an der Luft beständiger Form zu erhalten. Ganz gleich geleitete Operationen lieferten das eine Mal durchaus luftbeständige Producte, ein anderes Mal aber Calciumsalze, welche unter scheinbar den nämlichen Bedingungen ohne jede äussere Veranlassung häufig schon im Exsiccator und noch öfters zerflossen, wenn man versuchte, die letzten Reste hygroskopischer Feuchtigkeit durch Steigerung der Temperatur auf 60 bis 100° auszutreiben. Jemehr man aber lernte, die Oxydation des salzsauren Glucosamins richtig zu handhaben, desto beständiger erwies sich auch das aus dem Oxydationsproduct dargestellte Calciumsalz. Schliesslich gelang es sogar, dasselbe durch directes Eindampfen der mit Thierkohle entfärbten, wässerigen Lösung in spitzigen Krystallen zu erhalten.

Das krystallisirte Calciumsalz ist allerdings dem Anschein nach in Wasser schwieriger löslich als das durch Alkohol gefällte Salz. Beide sind aber, wie weitere Versuche gezeigt haben, völlig identische Verbindungen.

Die Elementaranalyse des bezüglichen Calciumsalzes hat zu folgenden Werthen geführt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₆	72	29.03	29.05	—	—	—
H ₈	8	3.23	3.74	—	—	—
O ₈	128	51.61	—	—	—	—
Ca	40	16.13	—	16.02	16.22	16.00
	248	100.00				

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, hat das fragliche Calciumsalz die Zusammensetzung des zuckersauren, bezw. schleimsauren Calciums. Es wurde daher alsbald zur Abscheidung der Säure aus dem Calciumsalz geschritten.

Isosuckersäure, C₆H₁₀O₈.

Die Darstellung der freien Säure gelingt zumal bei Anwendung des krystallisirten Calciumsalzes leicht. Man löst dasselbe zu dem Ende in Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit der genau äquivalenten Menge von Oxalsäure. Durch Eindampfen der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit wird die Säure alsbald in schönen, weissen, rhombischen Krystallen gewonnen, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 185° schmelzen und, stärker erhitzt, sich zersetzen. Die Verbindung ist leicht in Wasser sowie in Alkohol löslich, wird aber von Aether schwieriger aufgenommen. Ihre wässerige Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Die bei dem Verbrennen der Säure erhaltenen Resultate bestätigen die Formel C₆H₁₀O₈.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	34.29	34.39	34.31
H ₁₀	10	4.76	4.99	4.89
O ₈	128	60.95	—	—
	210	100.00		

Um die genaue Charakterisirung der aus dem salzsauren Glucosamin dargestellten Säure zu erleichtern, habe ich grössere Mengen der gleichzusammengesetzten Verbindungen: Zuckersäure und Schleimsäure, bereitet und die drei Säuren, sowie ihre nächsten Derivate einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Diese hat ergeben, dass die aus salzsaurem Glucosamin herstammende Säure unzweifelhaft verschieden von den Substanzen ist, welche man zur Zeit mit den Namen: Zuckersäure und Schleimsäure, bezeichnet. Ich habe die neue Säure daher vorläufig Isozuckersäure genannt. Die Verschiedenheit erhellt z. B. aus den folgenden Eigenschaften: Die Zuckersäure ist ein leicht Wasser anziehender Syrup, die Schleimsäure eine in Wasser äusserst schwierig lösliche und in Alkohol nahezu unlösliche Substanz. Die Isozuckersäure ist im reinen Zustande durchaus nicht hygroskopisch und wird sowohl von Wasser als auch von Alkohol mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Die Schleimsäure schmilzt erst bei höherer Temperatur unter starker Bräunung und Zersetzung, während die Isozuckersäure sich bei 185° zu einem hellgefärbten Oel verflüssigt. Die am meisten charakteristische Verbindung der Zuckersäure ist ihr durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnetes saures Kaliumsalz. Das unter gleichen Bedingungen hergestellte saure Kaliumsalz der Isozuckersäure wird von Wasser unschwer aufgenommen. Auch die Paraschleimsäure, an welche man denken könnte, ist eine in Wasser schwer lösliche Substanz. Dieselbe geht bei dem Kochen ihrer wässrigen Lösung in Schleimsäure über, während eine analoge Umwandlung bei der Isozuckersäure niemals beobachtet worden ist.

Sowohl die Zuckersäure, als auch die Schleimsäure müssen jedoch nach meiner Ansicht weiter darauf hin geprüft werden, ob dieselben wirklich einheitliche chemische Verbindungen sind.

Von den Salzen der Isozuckersäure sind die folgenden analysirt worden:

1. Bariumsalz, durch Kochen der Isozuckersäure mit Bariumcarbonat und Eindampfen der dabei resultirenden Lösung in krystallinischen Krusten erhalten.

Ber. für C ₆ H ₈ BaO ₈		Gefunden
Ba	39.71	39.88 pCt.

2. Kupfersalz, durch Kochen von Isozuckersäure mit Kupfercarbonat und Fällen der von dem unzersetzten Kupfercarbonat ab-

filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol als krystallinischer, hellgrüner Niederschlag erhalten.

	Ber. für $C_4H_8CuO_8$	Gefunden
Cu	23.38	22.90 pCt.

3. Silbersalz, durch Füllen einer concentrirten, wässerigen Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten. Die wässerige Lösung des Silbersalzes scheidet bei längerem Kochen Silber zum Theil als Silberspiegel ab, besonders wenn man einige Tropfen Ammoniak hinzufügt.

	Ber. für $C_4H_8Ag_2O_8$	Gefunden
Ag	50.94	50.65 pCt.

Das bereits beschriebene Calciumsalz krystallisirt ebenso wie das Bariumsalz ohne Krystallwasser. Das Bleisalz ist schwer löslich in Wasser und wird bei dem Versetzen einer wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat als weisser Niederschlag gefällt.

Isozuckersaurer Aethyläther, $C_4H_8O_4 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird trockenes isozuckersaures Calcium in absolutem Alkohol vertheilt und die Emulsion mit Salzsäuregas behandelt. Das Calciumsalz löst sich nach kurzer Zeit auf. Sobald die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt ist, verdünnt man stark mit Wasser und schüttelt mit Aether. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die neue Verbindung in concentrisch gruppirten Nadeln, welche das Ansehen von Eisblumen haben.

Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Alkohol sowie Aether und unschwer auch in Chloroform und Benzol. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform im reinen Zustande erhalten und schmilzt dann bei 73° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	45.11	45.19
H ₁₈	18	6.77	6.83
O ₉	128	48.12	—
	266	100.00	

Umwandlung von Isozuckersäure in Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$.

Wenn man die Isozuckersäure weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so werden Kohlensäure und Wasser abgespalten und reichliche Mengen eines in glänzenden Blättchen sich absetzenden Sublimates erhalten.

Die Operation gelingt am besten, wenn man sie mit kleinen Mengen Isozuckersäure im Kohlensäurestrom ausführt. Man bekommt dabei nur einen ganz geringen kohligen Rückstand. Das Sublimat löst sich leicht in heissem, etwas schwieriger in kaltem Wasser, leicht auch in Alkohol und Aether. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung zeigt alle Eigenschaften der Brenzschleimsäure, wie durch einen genauen Vergleich mit Brenzschleimsäure, die zu diesem Zwecke sowohl aus Schleimsäure als auch aus Furfurol bereitet worden ist, festgestellt wurde. Sie sublimirt theilweise bereits bei 100°, ist am leichtesten durch vorsichtiges Sublimiren zu reinigen und schmilzt bei 133—134°. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, und nach kurzer Zeit scheidet sich aus derselben ein rothgelber Niederschlag ab u. s. f.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₃	60	53.57	53.35
H ₄	4	3.57	4.29
O ₃	48	42.86	—
	112	100.00	

Durch die im Vorstehenden constatirte Darstellbarkeit von Isozuckersäure und Brenzschleimsäure aus salzsaurem Glucosamin ist endgültig nachgewiesen worden, dass das salzsaure Glucosamin in nächster Beziehung zu den Kohlenhydraten steht.

Weitere mit der Isozuckersäure schon jetzt angestellte Versuche haben ergeben, dass diese unschwer in beliebiger Menge zu beschaffende Substanz sich zu den mannichfaltigsten Umsetzungen herleitet. Es eröffnet sich dadurch die Aussicht, dass es nicht allzu schwer fallen wird, ihre Beziehungen zu anderen bekannten chemischen Verbindungen in befriedigender Weise aufzuklären und so ihre chemische Constitution festzustellen. Durch die Ermittlung, in welcher Beziehung die Isozuckersäure zu der Zuckersäure und Schleimsäure steht, darf ich vielleicht auch hoffen, einen Beitrag zur weiteren Erkenntniss der chemischen Natur dieser Verbindungen und der Kohlenhydrate, aus denen sie entstehen, zu liefern.

Noch bemerke ich, dass, wenn auch die Isolirung des freien Glucosamins bis jetzt nicht gelungen ist, doch die Darstellung einer gleich zusammengesetzten Verbindung aus Traubenzucker nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Ich habe nämlich beobachtet, dass bei der Einwirkung der von Colley¹⁾ durch Behandeln von Glucose mit Chloracetyl dargestellten Acetoehlorhydrose auf alkoholisches Ammo-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 250.

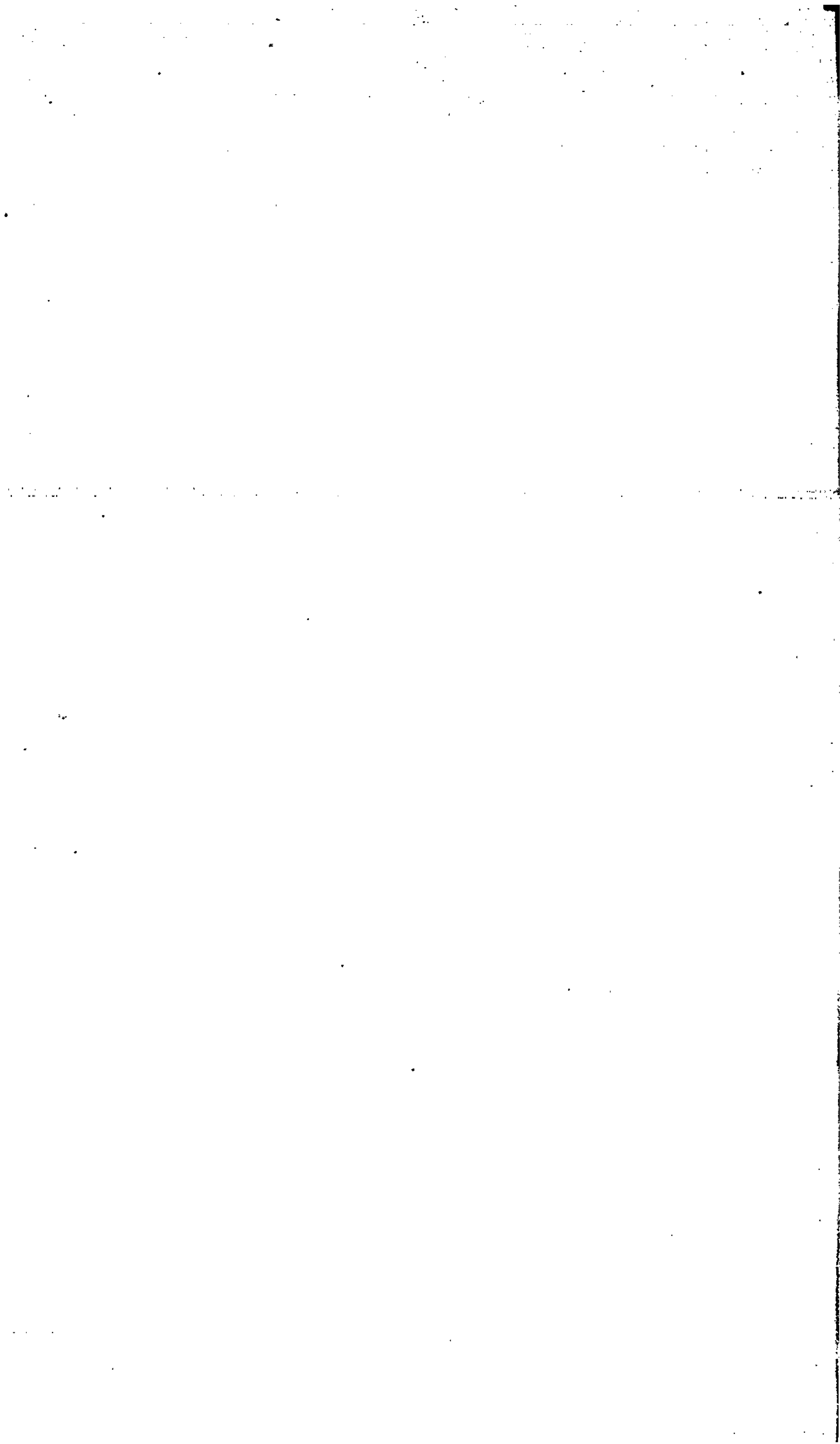
niak krystallinische Producte entstehen, deren Natur ich mich zur Zeit festzustellen bemühe.

Ich werde meine Arbeiten nach den bezeichneten Richtungen fortsetzen, will diese Mittheilung aber nicht schliessen, ohne voll dankbarer Anerkennung der treuen Ausdauer zu gedenken, mit welcher die Herren Dr. Robert Ludwig und Rudolph Haarmann mich lange Zeit auf zuweilen labyrinthischen Gängen durch die Kohlenhydrate begleitet haben.

Berichtigung:

Jahrg. XVI, No. 18, S. 3009, Z. 18 v. o. lies: »20.39 g« statt »23.39 g«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.



Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Arche, A., Ueber den Cerit und dessen Aufarbeitung auf Cer, Lanthan und Didymverbindungen . . .	66	Brown Dott, David, Salze des Narcotins	77
Berthelot u. Ogier, Die Verdunstungswärme des Broms	64	Bruckner, Bruno, Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner . .	69
Brügelmann, G., Verwandlung der unterschwelligsauren in schwefelsaure Salze durch übermangansaures Kali	65	Divers, E. u. Kawakita, M., Ueber die Constitution der Fulminate	67
Buchner, Georg, Ueber den Siliciumgehalt des Aluminiums	65	—, Ueber Liebig's Darstellung von Knullsilber ohne Salpetersäure	68
—, Einige Bemerkungen über das Verhalten des künftlichen reinen Aethers zu Jodcadmium	66	—, Theorie der Constitution der Fulminate	68
Coppet, L. C., Untersuchungen über die Löslichkeit der Chloride, Bromide und Jodide des Kaliums und Natriums	66	Dyson, G., Ueber einige Verbindungen von Phenolen mit Amidbasen	70
Cowper, R. u. Lewes, V., Ueber die Oxydation des Phosphors bei niedriger Temperatur und die angebliche Zersetzung des Phosphorigsäureanhydrids durch das Sonnenlicht	65	Ebell, P., Ueber das Rothwerden der krystallisirten weissen Karbolsäure	69
Fleischer, E., Das Hygrometer im Exsiccator	63	Gorboff, A. u. Kessler, A., Ueber die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform	67
Frankland, Percy, Die Leuchtkraft des Aethylens beim Verbrennen mit nichtleuchtenden brennbaren Gasen	64	Hesse, O., Studien über Morphin .	74
Hildich, Thomas, Ueber die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs	65	—, Ueber Pseudomorphin	76
Muencke, Rob., Apparat zur volumetrischen Bestimmung grösserer Mengen Kohlensäure	63	Hübner, H., Ueber substituirte Benzoesäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol . . .	70
—, Doppel-Aspirator	63	Musculus, F., Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: »Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren«	68
Nicol, W. W. J., Die Molekularvolumina von Salzlösungen	64	Yoshida, Hikorokuro, Zur Chemie des Urushi-Firnis	77
Roth, C., Ueber einen neuen Kühler	63	Physiologische Chemie.	
Verneuil, A., Einwirkung des Jodes auf Selencyankalium	64	Baginsky, A., Ueber das Vorkommen von Produkten der Fäulniss im Fruchtwasser und im Meconium	82
Organische Chemie.		Dennig, A., Spektralanalytische Messungen der Sauerstoffzehrung der Gewebe in gesunden und kranken Zuständen	82
Armstrong, H., Notiz über die Bildung und Zusammensetzung der Fulminate	68	Ewald, C. A., Ueber Fettbildung durch die überlebende Darmschleimhaut	81
Attfield, Vorkommen von Zucker im Taback	69	Gruber, M., Zweiter Beitrag zur Frage der Entwicklung elementaren Stickstoffs im Thierkörper	84

	Seite		Seite
Gruber, M., Zur Titration der Chloride im Hundeharn nach Volhard	84	Analytische Chemie.	
Guareschi, J. u. Mosso, A., Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich-medizinische Untersuchungen	84	Levin, A., Anwendung von Bromsäure in der Alkalimetrie mit Hämatoxilin als Indicator	86
Koch, C. F. A., Ueber die Ausscheidung des Harnstoffs und der anorganischen Salze mit dem Harn unter dem Einfluss künstlich erhöhter Temperatur	82	Mohr, C., Beiträge zur Azotometrie	86
Kühne, W., Ueber Hemialbumose im Harn	78	O'Sullivan, C., Ueber die Bestimmung der Stärke	88
—, u. Chittenden, R. H., Ueber die nächsten Spaltungsprodukte der Eiweisskörper	79	Palm, R., Ueber eine Methode der Ausscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleins und Digitins	87
Lebedeff, A., Studien über Fettresorption	81	Poleck, Th. u. Thümmel, K., Arsenprobe der Pharmakopoe und einige neue Silberverbindungen	86
Munk, H., Bewegung und Milchsekretion	82	Renard, A., Die bei dem Ausbruch des Kratakau zu Batavia am 27. August 1883 gefallenen vulkanischen Aschen	86
Rubner, M., Ueber den Einfluss der Körpergrösse auf Stoff- und Kraftwechsel	83	Schultze, E., Einige Bemerkungen über die Anwendbarkeit der Schilling'schen Ammoniakbestimmungsmethode auf Pflanzenextrakte	87
Smith, H., Enthalten die Knochen Keratin?	82	Skalweit, J., Indigotin zur Salpetersäurebestimmung in Wasser und sein Verhalten zu Oxydationsmitteln	86
Wooldridge, L., Zur Gerinnung des Blutes	81	Weber, C. O., Bestimmung freier Schwefelsäure in Weinsäurelösungen	87

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Attout, P. A. u. Clayton, John, Anwendung von Eosin in dem photographischen Verfahren. (Engl. P. 101/1888)	92	ben Farbstoffes durch Eindampfen eines Gemenges von Flavin, Pikrinsäure und Salpetersäure. (D. P. 26186/1888)	91
Chemische Fabrik Goldschmieden, Loewig & Co. in Deutsch-Lissa. Abscheidung von Eisen aus Lösungen von schwefelsaurer Thonerde, Glaubersalz und dergl. durch Elektrolyse. (D. P. 25777/1888)	90	Loder, J. H., Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen. (D. P. 26015/1888)	91
Häffner, Martin, Verfahren zur Darstellung eines im wesentlichen Hämoglobin enthaltenden Präparates aus dem Blute der Schlachttiere. (D. P. 25784/1888)	93	Lunge, G., Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 96/1888)	89
Koechlin, Horace, Verfahren zum Bleichen und Entfetten von Baumwolle, Leinen und vegetabilischen Textilstoffen überhaupt. (D. P. 25804/1888)	91	Majert, W., Darstellung von gelben Farbstoffen aus Anthrachinon durch Ueberführung desselben in Chinolin-derivate. (D. P. 26197/1888)	91
Leeds Manufacturing Company in Brooklyn. Herstellung eines gel-		Muck, F., Verfahren zur Trennung des chlorsauren Natriums oder Salmiaks von Chlornatrium. D. P. 25785/1888	89
		Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig.	

	Seite		Seite
Darstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh u. s. w. durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung. (D. P. 25485/1882)	92	Weldon, W., Schwefelregeneration aus Sodarückständen. (Engl. P. 99/1888)	90
Pfeuffer, Ph., Herstellung eines chemisch-physiologischen Eisenprä- parats. (D. P. 25722/1888)	93	—, Gewinnung von Schwefel aus Sodarückstand. (Engl. P. 100/1888)	90
Weldon, W., Fabrikation von Chlor- aten. (Engl. P. 98/1888)	89	—, Fabrikation von Aluminium und Aluminiumlegierungen. (Engl. P. 97/1888)	90
		Winkelmann, Joh., Feuerlösch- pulver. (D. P. 25106/1882)	92

Sitzung vom 11. Februar 1884.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. A. W. Hofmann berichtet, dass der in der General-Versammlung vom 21. December 1883 zum Ehrenmitgliede erwählte Prof. Wolcott Gibbs diese Wahl dankend angenommen habe.

Der Vorsitzende verliest darauf eine Einladung zur Besichtigung der in Saal No. XXXVII des Kunstgewerbe-Museums zu Berlin ausgestellten neuen Arbeiten der Königlichen Porzellan-Manufactur, ferner eine Einladung des Gewerbe-Vereins in Teplitz zur Betheiligung an einer Gewerbe-, Industrie- und electricchen Ausstellung, welche am 20. Juli er. eröffnet werden soll.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Gross, Berlin;
Dr. N. F. Merril, Salem;
Ruthenberg, Görlitz;
Balduin von Mautz, Wiesbaden;
Dr. Alfred Page, Bristol;
Karl Fragner, Prag;
Dr. S. K. Crow, London;
Dr. J. C. Cross, London;
Charles Hulke, Wellington, Neu-Zealand;
Dr. Gustav Schibbye, Skien;
Adolf Huhn,
Max Philip,
Alexander Zega, } Zürich;
Christof Riess,
Hans Realf Ottesen,
Arthur Worke, } Hannover;
Otto Putensen,
Oskar Knövenagel,
F. Margottel, Dijon;
Paul Krüger, { Berlin;
Ed. Nordmann, }

Dr. Christian Meyer, Ludwigshafen;
 Nelson W. Perry, Cincinnati;
 Carl Stohr, }
 Ernst Dürkopf, } Kiel;
 Dr. W. Müller-Erzbach, Bremen;
 Dr. Fr. Schütt, }
 O. Hölz, }
 R. Schmitt, } Darmstadt;
 A. Speth, }
 Ph. Wagner, }
 G. Stammler, }
 Howard F. Chappell, Berlin;
 Alexey Faworsky, }
 Wassily Lawrow, } St. Petersburg;
 Wiatscheslaw Tistschenko, }
 Aug. Kaeswurm, }
 Waldfried Engel, } München;
 Alex. Ehrenberg, Tübingen;
 Fr. Jüdicke, }
 Lorenz Kohler, }
 Carl Schneider, } Erlangen;
 Thomas A. Lawson, }
 Leonhard Lederer, }
 Dr. Carl Bülow,
 A. Ehrhardt, Basel;
 John Henry Smith, Ponte Seveso, Milano;
 Dr. A. Meyer, Berlin;
 Ed. Jensch, }
 A. Bistrzycki, } Berlin;
 Arnold Peter, Zürich;
 Dr. C. Istrati, Paris;
 Heinrich Immendorff, Poppelsdorf;
 E. Falk, }
 H. Hecht, } Berlin;
 Ivar Hynén, Poppelsdorf;
 Dr. J. Brand, München;
 Adolf Lang, }
 Carl Friedrich Claus, } München;
 Ulrich Paetow, }
 Johann Spady, }
 K. Albrecht, Berlin;
 Dr. Emil Dreisch, Poppelsdorf;
 Dr. G. Puliti, Modena.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Otto Wilh. Fischer, }
 Dr. Alexander Mandl, } Laboratorium der Handels-
 Willibald Vinier, } akademie Wien (durch H. Skraup
 und Ferd. Tiemann);
 Lazar Ehrenburg, Wiesbaden (durch H. und W. Fresenius);
 Eduard Buchner, }
 Ehrenfried Corleis, } chem. Labor. in München, Arcisstr. 1
 (durch Clemens Zimmermann
 und O. v. d. Pfordten);
 Jos. Gibbons, Bonn, Poppelsdorfer Allee 82 (durch O.
 Wallach und R. Anschütz);
 Gortoff, Alexander }
 Kessler, Alexander } chem. Labor. d. k. Akademie d.
 Rizza, Benvenuto } Wissenschaften in St. Petersburg
 (durch A. Butlerow und
 Alex. Krakau);
 A. Sivoloboff, }
 A. Aleetin, } Assistentenam Univers. Labor. Moskau (durch
 J. Lermontoff und W. Markownikoff);
 T. P. Kingsford, Oswego, N. Y. U. S. A. (durch Geo.
 Archbold und J. F. Holtz);
 Paul Georgievitsch, Neusatz in Ungarn (durch Ferd.
 Tiemann und J. Biedermann);
 Otto Stadler, Schönebergstr. 15, Zürich (durch V. Meyer
 und Hans Kreis);
 A. Calmann, Labor. d. Akad. München, Arcisstr. 1 (durch
 H. v. Pechmann und W. H. Perkin jr.).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

141. 12th annual Report of the United States Geological and Geographical Survey of the territories: a report of progress of the exploration in Wyoming and Idaho for the year 1878. In two parts. By F. V. Hayden. Washington 1883. 2 Vls. With maps and panoramas.
 142. 2^d annual Report of the United States Geological Survey of the secretary of the Interior. 1880—1881. By J. W. Powell. Washington 1882.
 143. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1. Washington 1883.
 407. Dutton, Clarence E. Tertiary history of the Great Cañon District with atlas. Washington 1882.
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 7.
 479. Newlands, John A. R. The discovery of the periodic law, and on relations among the atomic weights. London 1884.

1449. Bellmann, Theodor. Producte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komonaminsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1884.
1450. Boymond, M. Sur le poids des gouttes. Sep.-Abdr.
1601. Casali, Adolfo. Il cloralio nelle ricerche chimico-tossicologiche. Bologna 1883. Sep.-Abdr.
1602. Niederstadt. Die artesischen Fluss-, Quell- und Pump-Wässer von Hamburg und Umgebung. Sep.-Abdr.
1603. Richardson, Clifford. An investigation of the composition of american wheat and corn. Washington 1883. Sep.-Abdr.
1604. Spring, W. Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. — Note sur un nouveau dilatomètre différentiel. Sep.-Abdr.
1605. Valentiner. Die Kronenquelle zu Ober-Salzbrunn und ihre wissenschaftliche Vertretung; Reclame oder Studium? Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

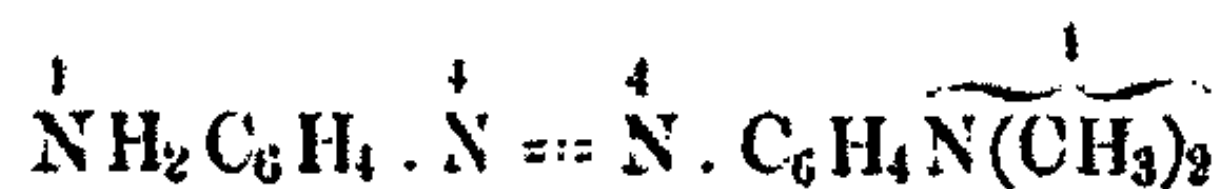
Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

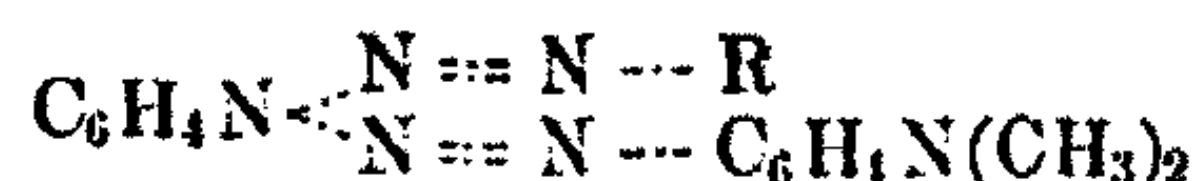
70. Raphael Meldola: Ueber eine neue Prüfungsmethode auf salpetrige Säure.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Reihe von Untersuchungen von Azoverbindungen, mit welchen ich seit Kurzem beschäftigt bin, habe ich beobachtet, dass das *p*-Amidobenzolazodimethylanilin:



leicht durch Einwirkung der salpetrigen Säure diazotirt wird, und eine Reihe von sekundären Azoverbindungen der allgemeinen Form:



entsteht.

Das Tetrazosalz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}_2\text{Cl} \\ \text{N}_2 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\overset{2}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, eine stark blaue Färbung anzunehmen, wenn seine verdünnte Lösung der Luft ausgesetzt wird, eine Eigenschaft, welche dieser Substanz einigen Werth zur Entdeckung geringer Mengen von salpetriger Säure bei Analysen verleiht.

Um die fragliche Substanz darzustellen, wird *p*-Nitranilin in der gebräuchlichen Weise¹⁾ diazotirt und die Lösung mit der theoretischen Menge von Dimethylanilin, in verdünnter Salzsäure gelöst, versetzt. Die Mischung wird bald roth und man erhält nach 3 bis 4stündigem Stehen derselben in Eiskälte einen schön krystallinischen Niederschlag. In der Lösung glänzen die Krystalle mit stahlblauem metallischen Reflex; sie bestehen aus dem Chlorhydrat der Nitroazoverbindung:



Der Niederschlag wird abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser ab gespült und, wie unten beschrieben ist, reducirt. Die Substanz wird in einen Siedekolben übergeführt und mit Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. So erhält man eine schön rothe Lösung, deren Farbe bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak in braun umschlägt. Hierbei scheidet sich etwas Base ab. Fügt man nun zu der heissen Lösung Schwefelammonium und kocht das Ganze etwa 10—15 Minuten, so geht die Gesamtmenge der Base wieder in Lösung, wobei die zuvor braune Färbung sich in gelblich orange verwandelt. Sobald die Reduktion beendet ist, giesst man die alkoholische Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers und lässt einige Stunden stehen. Die Amidobase scheidet sich dann als ein dunkel orangefarbenes Pulver ab. Man sammelt dasselbe, wäscht es sorgfältig mit Wasser, löst in kalter verdünnter Salzsäure, filtrirt die Lösung zur Entfernung von Schwefel enthaltenden Verunreinigungen und fällt die Base wieder durch Ammoniak. Löst dieselbe sich dann noch nicht in verdünnter Salzsäure ohne einen Rückstand zu hinterlassen auf, so muss der Reinigungsprocess von Neuem vorgenommen werden.

Um die Lösung zum Gebrauch fertig zu machen, löst man die Amidobase in verdünnter Salzsäure im Verhältniss von 0.5 g auf 1 Liter auf. Diese Lösung besitzt eine tiefrothe Farbe.

Soll nun eine Flüssigkeit auf salpetrige Säure geprüft werden, so fügt man zuerst ein paar Tropfen der rothen Lösung hinzu und unmittelbar darauf einige Tropfen Salzsäure. Darauf wird Ammoniak tropfenweise zugegeben und die Lösung nach jeder Zugabe umgerührt, bis die blaue Farbe erscheint.

Diese Probe ist sehr empfindlich und habe ich deutliche Reaktionen noch mit einer Lösung erhalten, welche $\frac{1}{64}$ g Natriumnitrit auf 1 Liter enthielt, oder 1 Theil Natriumnitrit auf 6400 Theile Wasser. Sie besitzt vor *m*-Phenylendiamin den Vorzug, dass ihre Lösung un-

¹⁾ In einer früheren Mittheilung habe ich die Vorsichtsmaassregeln beschrieben, welche nöthig sind um *p*-Nitranilin erfolgreich zu diazotiren. Journ. Chem. Soc. 1883, Trans. p. 428.

begrenzte Zeit aufbewahrt werden kann, ohne Oxydation durch Einwirkung der atmosphärischen Luft zu erleiden.

Ich bin noch nicht im Stande gewesen die Natur der Reaktion zu erforschen, da der blaufärbende Farbstoff unbeständig ist und sich langsam zersetzt, wenn man seine Lösung an der Luft stehen lässt.

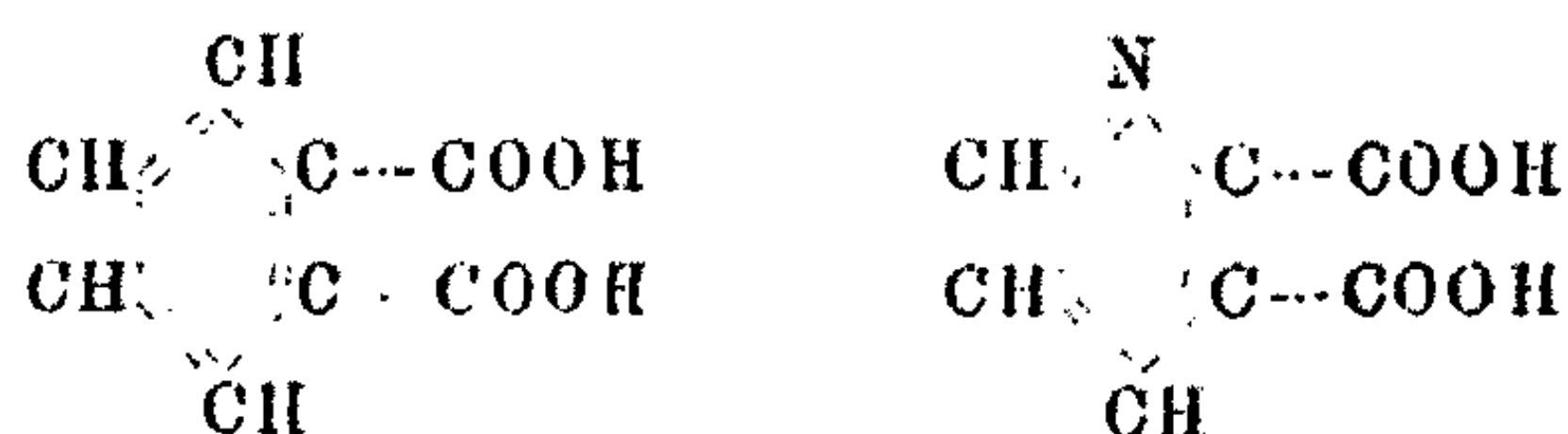
Atlas Works, Hackney Wick, London, 28. Januar 1884.

71. E. Nölting und A. Collin: Notizen ¹⁾.

(Eingegangen am 31. Januar.)

I. Ueber Pyridindicarbonsäure.

Die Pyridindicarbonsäure²⁾, die durch Oxydation des Chinolins mit Permanganat entsteht, hat die beiden Carboxylgruppen in Orthostellung; man kann sie demnach als eine Phtalsäure betrachten, in der eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist.



Wie die Phtalsäure verbindet sie sich mit Phenolen. Mit Phenol und Schwefelsäure auf circa 120° erhitzt bildet sie ein Condensationsprodukt, das sich in Alkalien mit rother Farbe ähnlich dem Phenolphalein löst.

Mit Resorcin condensirt sie sich schon ohne Zusatz eines wasserentziehenden Mittels bei etwa 200° und liefert einen dem Fluorescein durchaus ähnlichen Körper, der bromirt einen eosinartigen, rothen Farbstoff liefert. Ein grosser Theil der Säure wird hierbei in Kohlensäure und Nikotinsäure zersetzt.

II. Ueber Blaubildung aus Rosanilin.

Dass nicht nur Anilin, sondern auch Ortho- und Paratoluidin mit Rosanilin und Benzoësäure auf circa 180° erhitzt Blau geben, ist bekannt. Metatoluidin verhält sich ähnlich.

¹⁾ Diese Versuche sind vor etwa 2 Jahren ausgeführt und im Comité de Chimie der Societé Industrielle de Mulhouse mitgetheilt worden.

²⁾ Beilstein's Handbuch, pag. 2001. Säure No. 7. Auch Chinolinsäure genannt.

1 g Rosanilin mit 5 g Metatoluidin und 0.5 g Benzoësäure erhitzt liefert einen krystallinischen, blauen Farbstoff, der in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Mit Schwefelsäure erhält man Sulfosäuren.

α -Naphthylamin und Rosanilin bilden Violet¹⁾; mit β -Naphthylamin dagegen erhält man unter den gleichen Umständen ein Blau²⁾. Ueberhaupt verhalten sich bei noch manch anderen Reaktionen die beiden Naphthylamine ganz verschieden.

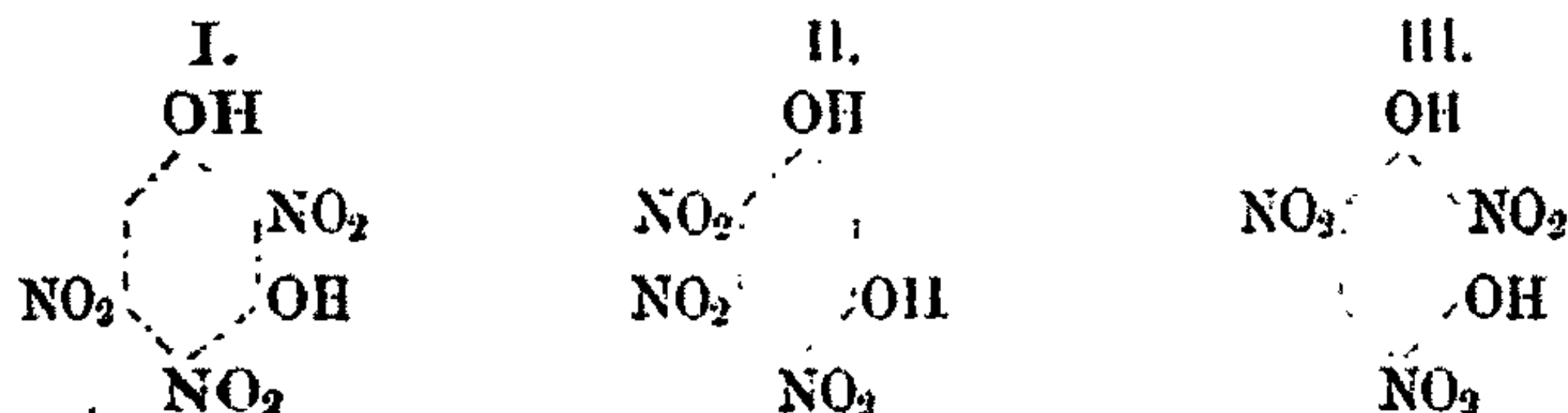
Beim Blauprocess im Grossen wendet man bekanntlich als Lösungsmittel einen bedeutenden Ueberschuss Anilin an, das zum grossen Theil regenerirt wird. Wir haben einige Versuche angestellt, um das Anilin durch ein billigeres Medium zu ersetzen. Phenol gab kein Resultat; ein Molekül Rosanilin mit drei Molekülen Anilin und Benzoësäure, in Phenollösung erhitzt, ergab nur ein Violet; jedoch erhält man leicht ein Blau, wenn man statt des Phenols Naphtalin anwendet. Ist die Reaktion beendet, so giesst man in verdünnte Salzsäure, treibt das Naphtalin mit Wasserdampf ab und erhält einen Rückstand, das noch unreine, salzsaure Triphenylrosanilin. Versuche, die von einem uns bekannten Farbenfabrikanten ausgeführt wurden, ergaben jedoch, dass das Verfahren im Grossen keine Vortheile bietet.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

72. E. Nölting und A. Collin: Ueber die Constitution der Styphninsäure.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die Styphninsäure oder Trinitroresorcin kann nur eine der folgenden Constitutionsformeln haben:



Bantlin³⁾, der sie aus Metanitrophenol durch weiteres Nitriren erhielt, schreibt ihr die Formel I zu. Sowohl in I wie in II sind benachbarte Nitrogruppen; eine derselben müsste also nach der Lauben-

¹⁾ Ballo, diese Berichte III, 289.

²⁾ Wie wir sehen, hat Meldola kürzlich dieselbe Beobachtung gemacht. (Diese Berichte XVI, 964.) Es gebührt ihm also die Priorität der Veröffentlichung.

³⁾ Bantlin, diese Berichte XI (1878), 2107.

heimer'schen Regel durch Alkalien oder Ammoniak als Nitrit eliminiert werden, während bei Formel III der Styphninsäureäther mit Alkalien Styphninsäure regenerieren, mit Ammoniak in Trinitrophenylendiamin übergehen müsste.

Styphninsäureäthyläther

wurde nach Stenhouse aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt. Da sich bei dieser Reaktion immer etwas Styphninsäure regeneriert, lösten wir das Rohprodukt nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls in Aether, schüttelten einige Male mit kalter, sehr verdünnter (etwa $\frac{1}{2}$ procentiger) Sodalösung aus, und destillierten alsdann den Aether ab. Man erhält auf diese Weise den Styphninsäureäthyläther sofort rein. Erwärmt man denselben mit Soda oder Aetznatron, so erhält man styphninsaures Natron. Löst man ihn in absolutem Alkohol und setzt nach dem Erkalten eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth¹⁾, wird dann wieder gelb und setzt nach einiger Zeit ein gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab. Nach 2 bis 3 Tagen filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag mit heissem, absolutem Alkohol aus. Das so erhaltene Produkt ist nach Analyse und Eigenschaften



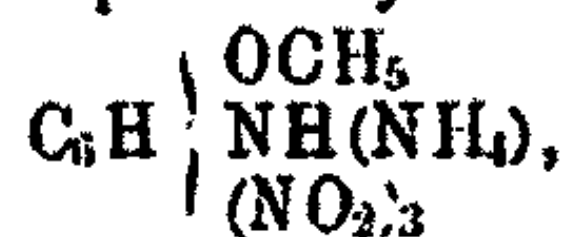
	Berechnet	Gefunden
C	29.63	29.62 pCt.
H	2.05	2.08 »
N	28.80	29.00 »

Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur.

Erwärmt man es einige Minuten mit verdünnter Natronlauge, so bildet sich unter reichlicher Ammoniakentwicklung styphninsaures Natron, aus dem Styphninsäure vom richtigen Schmelzpunkte dargestellt wurde.

In den Mutterlauge des Trinitrophenylendiamins, die nur noch sehr wenig von dieser Substanz enthalten, war mittelst der äusserst empfindlichen Griess'schen Reaktionen keine Spur salpetriger Säure nachzuweisen.

¹⁾ In der rothen Lösung ist wahrscheinlich das Ammoniaksalz des intermediär gebildeten Trinitroamidophenoläthyläthers,



vorhanden.

Erwärmt man freie Styphninsäure mit Anilin, so erhält man das Anilinsalz, aber daneben keine Spur Diazoamidobenzol. Aus Styphninsäureäther und Anilin erhält man einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich $C_6H(NO_2)_2[N(C_6H_5)H]_2$, den wir nicht weiter untersucht haben, und kein Diazoamidobenzol.

Nach diesen Versuchen scheint uns Formel III für Styphninsäure als bewiesen.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

73. E. Nölting und A. Collin: Ueber Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Wenn man Monosubstitutionsprodukte des Benzols nitriert, in denen die Stelle 1 durch eine basische (NH_2), neutrale (CH_3 , die Halogene) oder schwach saure Gruppe (OH) ersetzt ist, so bilden sich bekanntlich, neben Paraderivaten, Orthoderivate in wechselnden, meistens aber untergeordneten Mengen, während die Bildung von Metaderivaten bis jetzt nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden ist. Ist die Gruppe 1 dagegen eine saure (NO_2 , $COOH$, SO_3H , CN , COH u.s.w.) so bilden sich hauptsächlich Metasubstitutionsprodukte. Wenn in der Gruppe NH_2 die basischen Eigenschaften neutralisirt werden, sei es dass man in derselben einen Wasserstoff durch eine saure Gruppe ersetzt, sei es, dass man dieselbe mit einer starken Säure z. B. Schwefelsäure combinirt, so bilden sich nach den Untersuchungen von Hübner und Frerichs¹⁾ und von Mears²⁾ neben den Ortho- und Para- auch Metaderivate. Ueber die relativen Mengen liegen keine Angaben vor.

Wir haben seit einiger Zeit eine Reihe von Thatsachen beobachtet, aus denen hervorgeht, dass man beim Nitriren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure ausschliesslich Metaderivate erhalten kann. Wir haben beiläufig auch einige Darstellungsweisen der Paraderivate, die sehr gute Ausbeuten geben, gefunden, und wollen dieselben ebenfalls in Kürze mittheilen.

I. Anilin.

Nach Hübner und Frerichs bildet sich, wenn man Anilinsulfat in viel Schwefelsäure löst und nachher ein Molekül Salpetersäure in überschüssiger Schwefelsäure gelöst hinzusetzt, ein Gemisch der drei

¹⁾ Hübner und Frerichs, diese Berichte X, 1716.

²⁾ Diese Berichte IX, 744.

Nitraniline. Wir haben eine Anzahl von Versuchen angestellt, um zu untersuchen, ob sich bei Anwendung von grossen Mengen Schwefelsäure (50 Theile) oder von Schwefelsäure mit mehr oder weniger grossem Anhydridgehalt ausschliesslich Metanitrilanin erhalten liesse, allein ohne Erfolg; wir erhielten stets gleichzeitig Paranitrilanin, wenn auch in untergeordneter Menge. (Auf Orthonitrilanin haben wir nicht geprüft.)

II. Acetanilid.

Das Nitriren von Acetanilid nach Körner¹⁾ ist eine umständliche und unbequeme Arbeit, da man auf einmal nur mit sehr kleinen Quantitäten operiren kann. Nach der folgenden Methode kann man leicht und schnell Kilogramme von reinem Paranitracetanilid darstellen.

Acetanilid	1 kg
wird gelöst in Schwefelsäure von 66°	4 kg
In diese Lösung lässt man Salpetersäure von 85 pCt. [1.478 spec. Gewicht] (1 Molekül)	— 590 g
oder entsprechend mehr einer Säure von 1.4 die mit Schwefelsäure 66°	1 kg 200 g

verdünnt ist, langsam einlaufen.

Während der ganzen Operation wird das Gefäss mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Da sich Acetanilid, besonders destillirtes, nur schwierig in kalter concentrirter Schwefelsäure löst, wurde es in der nöthigen Menge Eisessig (etwa dem gleichen Gewicht) in der Hitze gelöst und abkühlen lassen bis zur eben beginnenden Krystallisation und nun langsam in die concentrirte Schwefelsäure eingegossen.

Die schwefelsaure Lösung von Nitracetanilid lässt man zweckmässig nach dem Nitriren einige Zeit stehen, schüttet alsdann zum Ausfällen in geeistes Wasser, worauf sich das Nitroacetanilid in hellgelben Flocken abscheidet²⁾. Es hat schon nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 207°. Die Ausbeute beträgt über 95 pCt. Es wurden so zu wiederholten Malen bis 2 kg Acetanilid auf einmal nitriert.

¹⁾ Körner, Gazzetta chimica 1874, 305, Jahresbericht 1875, 344.

²⁾ Wird die schwefelsaure Lösung des Nitroacetanilids in nur wenig geeistes Wasser gegossen, so scheidet sich vorerst eine weisse Verbindung von Schwefelsäure mit Nitroacetanilid ab, die durch mehr Wasser sogleich in Schwefelsäure und das gelbliche Nitroacetanilid zerlegt wird.

Durch Verseifen des rohen Nitracetanilids mit concentrirter Salzsäure erhält man das Paranitranilin. In den Mutterlaugen findet sich wenig Orthonitranilin.

Man kann auch Metanitracetanilid in geringen Mengen erhalten, indem man das Acetanilid in sehr viel Schwefelsäure (20 Theilen) nitrirt. Hier wurde das Metanitranilin nicht isolirt, sondern nach der Reduktion durch die charakteristischen Reaktionen des Metaphenylen-diamins nachgewiesen. Das Hauptprodukt bleibt immer Paranitracetanilid.

III. Paratoluidin.

Wird Paratoluidin nach dieser Methode in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure nitrirt, so erhält man ein Gemisch von dem

Nitrotoluidin, Schmelzpunkt 114° C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \text{ (1)} \\ NO_2 \text{ (2)} \\ CH_3 \text{ (4)} \end{array} \right.$

und dem isomeren Nitrotoluidin, Schmelzpunkt 78° C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \text{ (1)} \\ NO_2 \text{ (3)} \\ CH_3 \text{ (4)} \end{array} \right.$

Dieses letztere wird in vorherrschender Menge gebildet.

Wird die Menge der Schwefelsäure auf das 15—20fache und mehr erhöht, so erhält man nur das bei 78° schmelzende Nitrotoluidin.

Folgendes Verfahren hat uns die besten Resultate gegeben:

Man löst Paratoluidin, 100 g, in Schwefelsäure, 66° Bé., 2000 g, kühlt diese Lösung, welche sich in einem grossen, dickwandigen Becherglase (Filtrirstutzen) befindet, mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz ab und lässt, wenn die Temperatur unter 0° gefallen ist, langsam aus einem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren ein Gemisch von

Salpetersäure, 1.48 spec. Gew.	75 g
und Schwefelsäure von 66° Bé.	300 g

einfließen.

Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0° steigen. Je niedriger die Temperatur gehalten wird, desto reiner ist das erhaltene Produkt. Nachdem alle Säure eingeflossen, lässt man einige Zeit stehen und giesst dann langsam in mit Eis gekühltes Wasser (5—6 L); die Temperatur soll nicht über $20-25^{\circ}$ steigen. Man filtrirt von einer kleinen Quantität Unreinigkeiten ab, verdünnt auf 15—20 L, und sättigt dann die Flüssigkeit mit trockner Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Es ist unvortheilhaft, Natronlauge an Stelle von Soda zu gebrauchen, da die Wärmeentwicklung viel bedeutender ist. Man filtrirt sofort nach der Neutralisation den entstandenen Niederschlag von Nitrotoluidin auf einem Tuchfilter ab, wäscht mit Wasser und presst.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus concentrirtem oder fast besser aus verdünntem Alkohol erhält man sofort ein bei 77° schmelzendes Produkt, das sich mit dem von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ aus Dinitrotoluol erhaltenen Nitrotoluidin als identisch erwies. In den Mutterlaugen wurde nicht eine Spur des bei 114° schmelzenden Isomeren gefunden.

Die Ausbeute ist eine sehr gute. Aus 100 g Toluidin erhielten wir wenigstens 100 g reines umkrystallisirtes Nitrotoluidin.

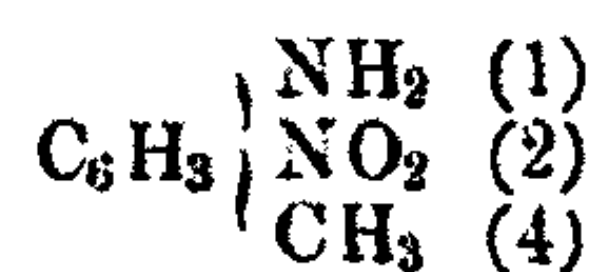
Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

Ber. für C ₆ H ₃	$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Gefunden	
		I.	II.
N	18.42	18.50	18.34 pCt.

Die Bildung des 1, 3, 4 Nitrotoluidins ist interessant, indem sie deutlich den Einfluss des Mediums auf den Eintritt der Nitrogruppe in das Toluidinmolekül zeigt.

IV. Paracettoluid.

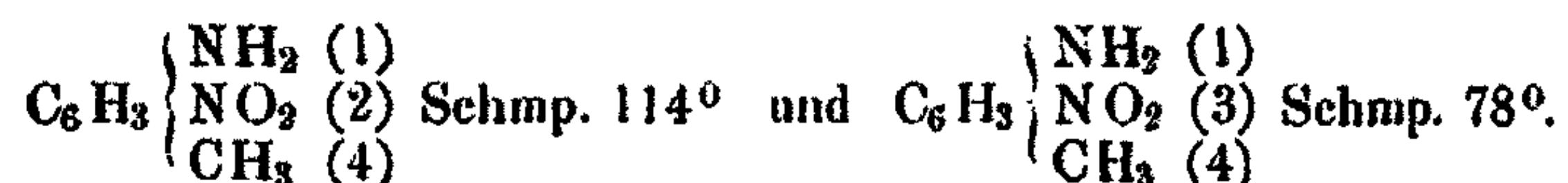
Wird Paracettoluid nach Beilstein und Kuhlberg durch Eintragen in rauchende Salpetersäure nitriert, so bildet sich ein bei 92° schmelzendes Mononitroderivat, welches beim Verseifen ein Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 114° und der Constitution



ergiebt.

Die Nitrogruppe tritt also neben das acetylrte Amid.

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man, wie beim Acetanilid angegeben, Paracettoluid in 4 Theilen Schwefelsäure löst und nachher unter Eiskühlung die berechnete Menge Salpetersäure in dem doppelten Gewicht Schwefelsäure gelöst, einträgt. Diese letztere Darstellungsweise ist einfacher und giebt sehr gute Ausbeuten. Löst man dagegen in 10 Theilen Schwefelsäure und nitriert wie gewöhnlich, so erhält man nach dem Verseifen des Nitroproduktes ein Gemisch der beiden Nitrotoluidine:

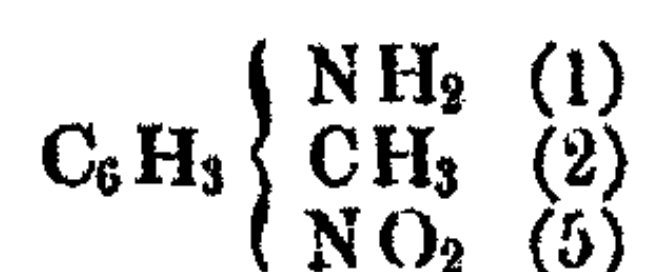


Bei 20 Theilen Schwefelsäure vermehrt sich die Menge des letzteren, aber selbst bei noch grösserem Ueberschusse gelang es nicht, ausschliesslich die Nitrogruppe in Metastellung zur acetylrten Amidogruppe zu bringen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLV, 14.

V. Orthotoluidin.

Orthotoluidin, wie Paratoluidin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, giebt ein neues Nitrotoluidin, welches bei 107° schmilzt und dem, wie wir weiter unten zeigen ¹⁾ werden, die Constitution:



zukommt.

Das bisher bekannte Nitroorthotoluidin, welches Beilstein und Kuhlberg durch Nitriren von Orthoacettoluid und nachheriges Verseifen erhielten, schmilzt bei 128° und besitzt die Constitution:

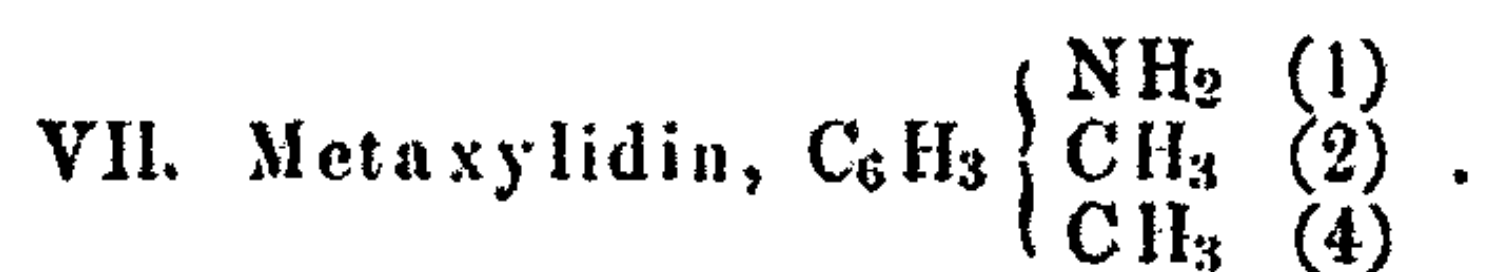


Bei Anwendung von weniger als 10 Theilen Schwefelsäure verläuft die Nitrierung weniger glatt.

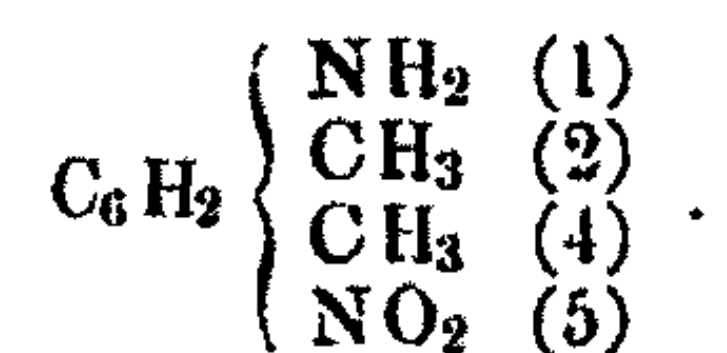
VI. Orthoacettoluid.

Nitriert man Orthoacettoluid in 4 Theilen Schwefelsäure, wie beim Paraacettoluid angegeben, so erhält man nach dem Verseifen schon ein Gemisch der beiden Nitrotoluidine. Das Beilstein-Kuhlberg'sche lässt sich auf diese Weise nicht rein erhalten. Zu seiner Darstellung muss man nach den Angaben der Entdecker mit Salpetersäure allein nitriren.

Mit 20 Theilen Schwefelsäure erhält man ausschliesslich das neue Nitrotoluidin.



Wird Metaxylydin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, so giebt es ein Nitroxylidin, das bei 123° schmilzt, Salze bildet und folglich mit dem von Fittig, Ahrens und Matheides ²⁾ aus Binitroxylol erhaltenen identisch ist. Da letzteres durch Elimination des Amids das 1, 3, 4 Nitroxylol bildet, ist die Constitution des Nitroxylidins:

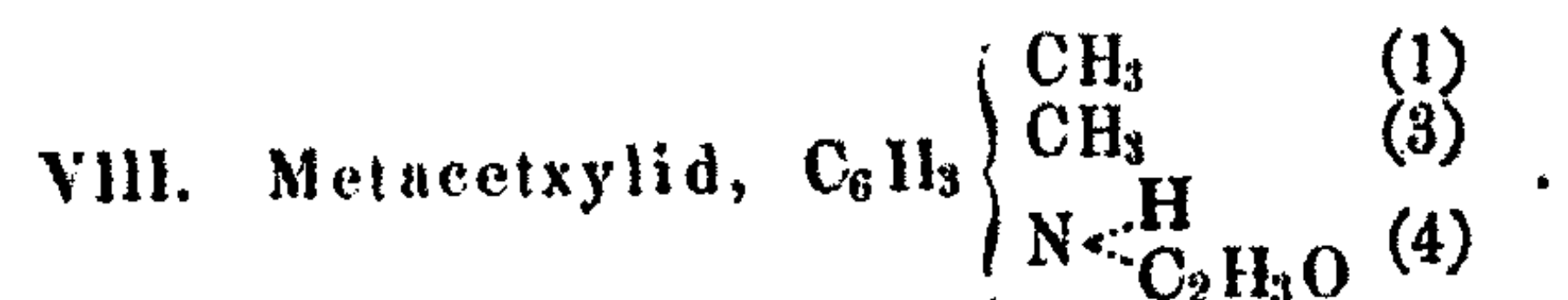


¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

²⁾ Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. 147, 18.

	Berechnet	Gefunden
N	16.86	16.81 pCt.

Das Nitroxylidin 1, 2, 4, 6 schmilzt bei 76°, das 1, 2, 4, 3 ist noch nicht bekannt.



Nur beim Nitriren mit Salpetersäure allein liefert das Metacetylid nach Verseifung das bei 76° schmelzende Nitroxylidin. Beim Nitriren in 4 Theilen Schwefelsäure erhält man schon Gemische mit dem vorigen, bei 10 Theilen Schwefelsäure, das bei 123° schmelzende fast allein.

Das Metaxylidin verhält sich also dem Orthotoluidin ähnlich.

IX. Parabromanilin.

Wird Parabromanilin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, so erhält man ein neues Parabromnitranilin vom Schmelzpunkt 131—132° und der Constitution



Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in platten Nadeln, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Essigäther leicht löslich.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C_6H_3	Gefunden
N	12.9	13.06 pCt.

Behandelt man es in Eisessig mit überschüssigem Brom, so liefert es das bei 102.5° schmelzende Tribromnitranilin, welches sich bei der gleichen Behandlung aus Metanitrilanilin bildet. Aus diesem Grunde und auch weil aus Parabromanilin nur zwei Bromnitraniline entstehen können und das von Hübner und Retschy¹⁾ durch Eintragen von Parabromacetanilid in rauchende Salpetersäure und nachheriges Verseifen erhaltene (Schmp. 111°), die Constitution



besitzt, muss in dem neuen Bromnitranilin die Nitrogruppe zum Amid sich in Metastellung befinden.

¹⁾ Diese Berichte VI (1873), 796.

X. Aethylacetanilid.

Das Aethylacetanilid wurde dargestellt einerseits durch Behandeln eines Gemisches von Mono- und Diäthylanilin (welches aber kein Anilin mehr enthielt) mit Acetanhydrid, andererseits aus Natriumacetanilid und Bromäthyl in analoger Weise wie Hepp¹⁾ mit Jodmethyl das Methylacetanilid dargestellt hat.

Das Nitriren des Aethylacetanilids²⁾ geschah in 5 Theilen Schwefelsäure. Beim Ausfällen in Wasser wurde sogleich ein nur ganz schwach gelbes Nitroäthylacetanilid erhalten, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol vollständig gereinigt wurde und alsdann bei 118° schmolz.

Durch Verseifen mit Salzsäure erhält man das Nitroäthylanilin $C_6H_4NO_2N\begin{matrix} H \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$, das aus Alkohol umkrystallisirt in grossen Säulen von schwefelgelber Farbe, die einen blauvioletten Reflex zeigen, erhalten wurde und bei 96° schmilzt.

Ber. für $C_6H_4NO_2N\begin{matrix} H \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden
N 16.8	16.9 pCt.

Durch Reduktion des Nitroäthylanilins mit Zinn und Salzsäure wurde ein Monoäthylphenylendiamin erhalten, dessen salzsaures Salz weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, bildet.

Ber. für $C_6H_4N\begin{matrix} H \\ \\ C_2H_5 \\ \\ NH_2 \end{matrix}, 2HCl$	Gefunden
N 13.4	13.51 pCt.

Das Monoäthylphenylendiamin zeigt alle charakteristischen Reaktionen der Paradiamine. Es liefert Safranin, Indophenol und Chinon. Dies beweist auch für das Nitroäthylanilin die Parastellung der beiden Substituenten.

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 329. Die Hepp'sche Methode ist im hiesigen Laboratorium häufig zur Darstellung sekundärer Amine, beziehungsweise der Acetderivate derselben angewendet worden. Statt Xylol als Lösungsmittel für das Acetanilid nehmen wir jedoch meistens Toluol; das käufliche Xylol enthält nämlich Terpene oder analoge Verbindungen, die beim Erhitzen mit Natrium polymerisirt werden und nachher sowohl vom Acetderivat wie der Base schwer zu scheiden sind. Toluol enthält diese Körper nicht. Nimmt man Xylol, so muss man, wie Hepp es auch gethan, dasselbe zuerst mit Natrium kochen und dann rectificiren. Statt der Jodide bringen wir bei den höheren Alkoholradikalen meist die billigeren Bromide in Verwendung.

²⁾ Inzwischen auch von A. Weller mit Salpetersäure allein ausgeführt, diese Berichte XVI (1883), 31.

XI. Dimethylanilin.

Dimethylanilin in 20 Theilen Schwefelsäure nitriert liefert das Paranitrodimethylanilin, das Weber¹⁾ durch Nitriren in Eisessig und Schraube²⁾ sowohl, wie Wurster³⁾ durch Oxydation von Nitrosodimethylanilin dargestellt haben. Isomere liessen sich nicht nachweisen. Nimmt man geringere Mengen Schwefelsäure, z. B. 5 Theile, so wird das Nitriren sehr schwierig, da sehr leicht starke Temperaturerhöhung und Verschmieren eintritt.

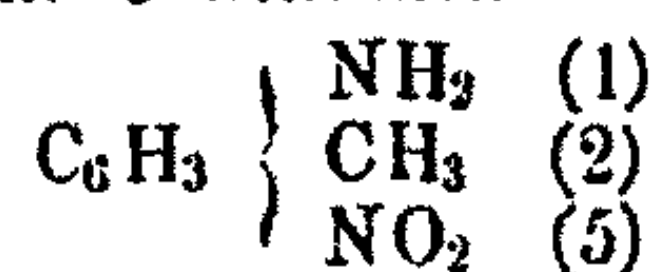
Mülhausen i/E., Ecole de Chimie.

74. E. Nöiting und A. Collin: Ueber das Nitroorthotoluidin
Schmelzpunkt 107° und einige seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Wie wir in der obigen Abhandlung gezeigt haben, entsteht beim Nitriren von Orthotoluidin in 10 Theilen Schwefelsäure ein neues Nitroorthotoluidin, das bei 107° schmilzt.

Demselben kommt die Constitution



zu, denn durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es Meta-
toluylendiamin



vom Schmelzpunkt 98—99°, welches die bekannten Farbreaktionen:
Toluylenblau, Chrysoidin, Braun, zeigte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3$		Gefunden
N	22.95	23.27 pCt.

Die Analyse des Nitroorthotoluidins ergab

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)$		Gefunden	
C	52.26	—	52.19 pCt.
H	5.26	—	5.34 »
N	18.42	18.35	18.44 »

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 761.

²⁾ Diese Berichte VIII (1875), 620.

³⁾ Diese Berichte XII (1879), 529.

Das Nitroorthotoluidin krystallisirt in monosymmetrischen Prismen und zwar oft in ausgezeichnet grossen und gut ausgebildeten Gestalten von hellgelber Farbe. Es ist in Aether, Alkohol, Aceton löslich, schwer in Wasser. Am besten lässt es sich aus Aether krystallisiren, dem bis zur beginnenden Trübung Alkohol zugesetzt worden ist. Es schmeckt süss. Es ist eine schwache Base; mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze.

Das Sulfat besteht aus gelblichen Blättchen, die durch Wasser langsam in freies Nitrotoluidin und Schwefelsäure zerlegt werden.

Ber. für $C_6H_3(NO_2)(NH_2)(CH_3)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 24.1	24.3 pCt.

Das Nitrat krystallisirt ebenfalls in gelblichen Blättchen.

Durch Kochen mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Essigsäureanhydrid wurde ein Acetnitrotoluid erhalten.

Ber. für $C_6H_3NO_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}C_2H_3$	Gefunden
C 55.6	55.7 pCt.
H 5.1	5.06 %

Gelblichweisse Nadelchen vom Schmelzpunkt $150-151^\circ$.



Zur Darstellung desselben wird das Nitrotoluidinsulfat (100 g) in Wasser (2500 g) und Schwefelsäure, 66° B \acute{e} . (250 g), gelöst, mit Eis gekühlt und unter tüchtigem Umschütteln langsam eine Lösung von Natriumnitrit (66 ccm von 52.5 pCt.) einlaufen gelassen. Man lässt zur vollständigen Diazotirung einige Zeit stehen und erhitzt dann langsam, so dass die Flüssigkeit erst nach Verlauf von etwa 3 Stunden zum Sieden kommt. Wenn keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet, lässt man erkalten; das entstandene Nitrokresol scheidet sich in hellgelben voluminösen Flocken ab, die abfiltrirt werden. Es findet nur ganz geringe Harzbildung statt und die Ausbeute ist daher, wie bei mehreren Versuchen gefunden wurde, eine nahezu theoretische. Das Filtrat, das noch Nitrokresol gelöst enthält, wurde mit Brom versetzt und so ein später zu beschreibendes Bromderivat erhalten.

Das Nitrokresol krystallisirt aus kochendem Ligroïn in langen, feinen, biegsamen, gelben Nadeln, die bei $106-108^\circ$ C. schmelzen.

Es löst sich schwer in kaltem, besser in kochendem Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich, schwer in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(NO_2)(OH)(CH_3)$		Gefunden	
C	54.90	—	54.6 pCt.
H	4.57	—	4.5 „
N	9.15	9.4	9.6 „

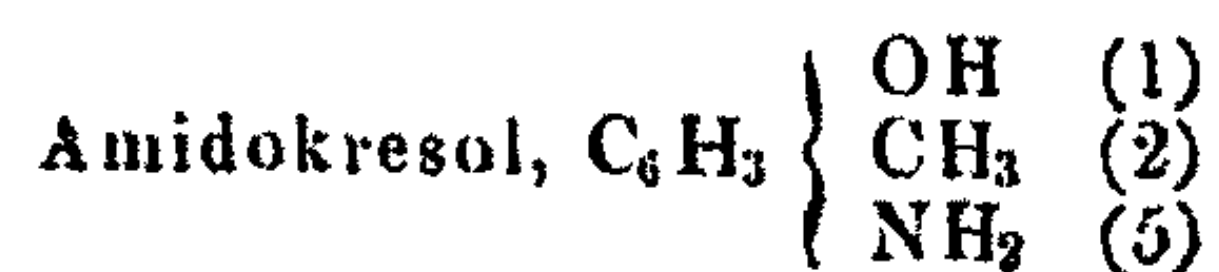
Das Nitrokresol löst sich mit rothgelber Farbe in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Das Kaliumsalz bildet gelbe Nadeln, das Ammoniumsalz gelblichweisse Nadeln und das Silbersalz grünlichgelbe Blättchen.

Bibromnitrokresol.

Durch Zusatz von Brom zu den Mutterlaugen des Nitrokresols wurde zuerst ein rothgelbes Oel ausgefällt, das nach mehrtägigem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurde das Bibromnitrokresol in gelblichen Nadeln erhalten, die bei $91-92^\circ$ schmolzen. Dasselbe ist in Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, schwieriger in kochendem Ligroin.

Ber. für $C_6HBr_2(NO_2)(OH)CH_3$		Gefunden	
N	6.66		6.67 pCt.



Durch Reduktion des Nitrokresols mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen mit H_2S und Zersetzen des Chlorhydrates mit Na_2CO_3 wurde das Amidokresol erhalten. Dasselbe ist identisch mit dem von Wallach¹⁾ aus Metatolylendiamin erhaltenen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzend weissen Blättchen oder Nadeln. Der Schmelzpunkt des freien Amidokresols wurde übereinstimmend mit Wallach bei $159-161^\circ$ gefunden.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(OH)NH_2CH_3 \cdot HCl$		Gefunden	
N	8.7		8.4 pCt.
Cl	22.26		22.4 „

Trinitroorthokresol, $C_6H(OH)(CH_3)(NO_2)_3$.

Wird Nitrotoluidin in zwei Molekülen Salpetersäure gelöst und unter Eiszusatz diazotirt, hierauf in heisse mässig concentrirte Salpeter-

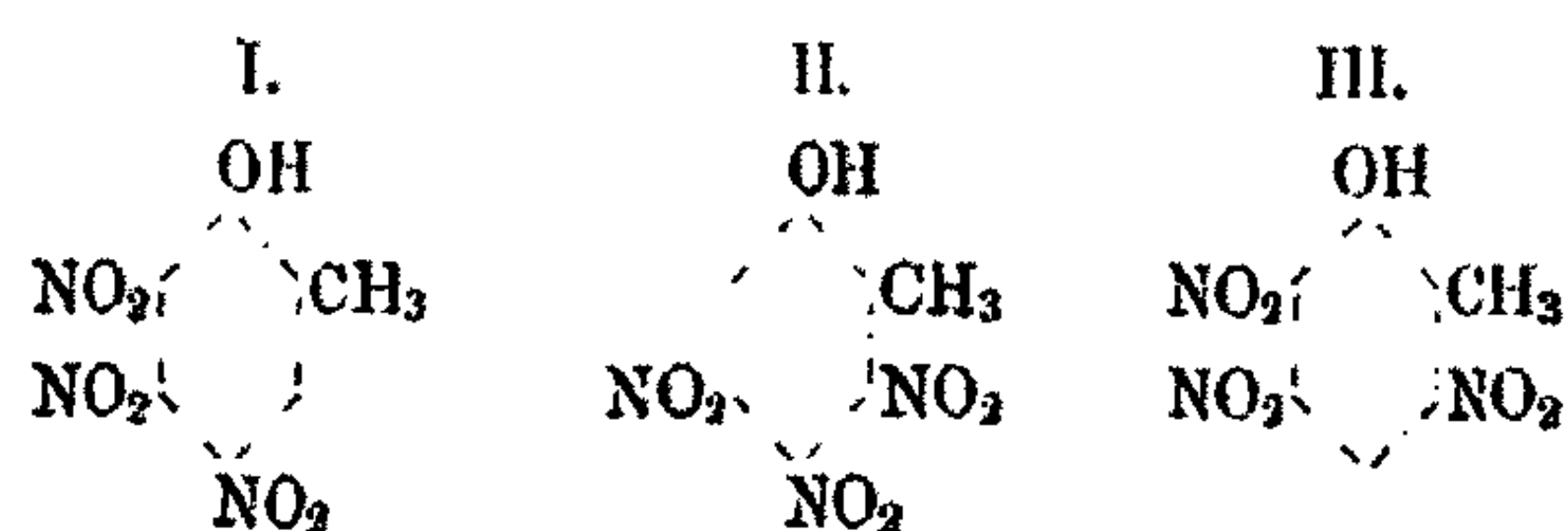
¹⁾ Diese Berichte XV, 2831.

säure (1.33 spec. Gew.) einlaufen gelassen und endlich aufgeköcht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Thierkohle erhält man orangegelbe dicke prismatische Krystalle.

Ber. für $C_6H(OH)(CH_3)(NO_2)_3$		Gefunden
C	34.56	34.69 pCt.
H	2.05	2.36 »
N	17.28	17.95 »

Das Trinitroorthokresol schmilzt bei 102° . Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, sehr leicht in Chloroform. Es bildet mit Alkalien gelb gefärbte Salze. Es müssen in demselben benachbarte Nitrogruppen vorhanden sein, denn es kann ihm nur eine der drei folgenden Formeln zukommen:



Mit Natronhydrat, Ammoniak wird Nitrit abgespalten; mit Anilin bildet sich Diazoamidobenzol. Formel I scheint uns am wahrscheinlichsten.

Das Trinitrokresol bildet, wie die meisten Trinitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Molekularverbindungen.

Je ein Molekül Trinitroorthokresol und Naphtalin wurden in Aceton gelöst, leicht erwärmt, hierauf das Aceton verdunsten gelassen.

Die Doppelverbindung bildet gelbliche Nadelchen, die bei 102° erweichen und bei 106° schmelzen.

Bei längerem Erwärmen auf 100° entweicht alles Naphtalin und reines Trinitrokresol bleibt zurück.

Ber. für $C_6H(CH_3)(OH)(NO_2)_3 + C_{10}H_8$		Gefunden
Gewichtsverlust	34.50	34.20 pCt.

Farbstoffe aus Metamidokresol.

Die Metamidophenole bilden eine Zwischenstufe zwischen den Metadaminen und Metadioxykörpern. Das Metaamidokresol und auch das von Bantlin¹⁾ aus Metanitrophenol durch Reduktion mit Zinn

¹⁾ Diese Berichte X, 2101.

und Salzsäure erhaltene Metamidophenol verhalten sich in ihren Reaktionen dem Metatolylendiamin resp. Phenylendiamin absolut analog. Mit salpetriger Säure entstehen braune, in die Klasse der Bismarkbraune gehörende Farbstoffe, mit Diazoverbindungen Chrysoidine, die sich, da noch eine freie Amidogruppe vorhanden ist, nochmals diazotieren und mit Aminen, Phenolen, Phenolsulfosäuren, Oxysäuren weiter kombinieren lassen.

Mit Paraphenylendiamin und Homologen, mono- und disubstituirten Diaminen der gleichzeitigen Oxydation unterworfen giebt das Metamidokresol eine neue Reihe von Neutralfarben; ähnliche Körper erhält man direkt durch Erhitzen mit Nitrosodimethylanilin.

Ueber diese, sowie über eine Anzahl anderer Farbstoffe, die sich aus Diaminen und Amidophenolen bilden, werden wir gelegentlich weiter berichten.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

75. René Bohn und K. Heumann: Zur Charakteristik der Azophenole.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnten wir das Verhalten des *p*-Azophenols gegen Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure. Wie an der citirten Stelle angeführt worden ist, zerfällt *p*-Azophenol bei der Nitrirung, selbst in Eisessiglösung, unter völliger Abspaltung der Azogruppe und liefert nur Dinitrophenol (1.2.4). Im Nachfolgenden theilen wir die Resultate weiterer Untersuchungen über das Verhalten des *p*- und *o*-Azophenols gegen Reagentien mit.

Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Azophenolsulfosäure.

Da sich Phenole mitunter leichter nitriren, wenn man sie in Form von Sulfosäuren anwendet, so untersuchten wir das Verhalten der *p*-Azophenolmonosulfosäure gegen Salpetersäure. Die Sulfosäure wurde in warme Salpetersäure eingetragen und der Nitrokörper durch Wasser gefällt. Das etwas harzige Nitrirungsprodukt löste sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und der aus dem krystallisirten Ammoniumsalz erhaltene Nitrokörper besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 113—114° C. und hatte alle Eigenschaften des 1.2.4 Dinitrophenols, welches schon durch Nitrirung des *p*-Azophenols erhalten worden war.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3037.

Aus der vom Nitrokörper befreiten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure nachgewiesen. Es wird also auch in diesem Falle die Azogruppe zerstört unter Bildung von 1. 2. 4 Dinitrophenol, indem gleichzeitig die Schwefelsäure abgespalten wird.

Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Azophenol.

Während Andreae ¹⁾ durch Nitriren von *p*-Azophenetol Dinitrophenetol und Trinitroazoxyphenetol erhalten hat, bildeten sich bei der Nitrierung von *o*-Azophenetol zwei Dinitro-*o*-azophenetole, wovon das eine den Schmelzpunkt 190° C., das andere den Schmelzpunkt 284—285° C. besass. Ganz analog sollte man erwarten, dass durch Nitriren von *o*-Azophenol ein Nitroderivat dieses Körpers entsteht.

Das *o*-Azophenol, welches nach den Angaben von Weselsky und Benedikt in gleicher Weise wie das *p*-Azophenol durch Schmelzen von *o*-Nitrophenol mit Kali erhalten wurde ²⁾, krystallisirt in goldglänzenden Blättchen und sublimirt unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° C.

Es wurde in warmem Eisessig gelöst und mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Die dabei entstehende heftige Reaktion zeigte an, dass die Nitrierung eingetreten war. Nachdem die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hatte und eine Probe derselben mit Wasser einen gelben Niederschlag gab, wurde die Nitrierung als beendet angesehen. Beim Erkalten krystallisirte der Nitrokörper in wohlausgebildeten gelben Blättchen. Nach 5—6 maligem Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Wasser resultirten schöne Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 122—123° C. zeigten. Dieser Schmelzpunkt sowie das Aussehen der Krystalle ihres Ammonium- und Natriumsalzes zeigen, dass Pikrinsäure gebildet wurde.

Um den Körper noch besser zu identificiren, wurde sein Natriumsalz dargestellt. Dasselbe bildete hellgelbe Nadeln und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ ONa
Na	9.01	9.15 pCt.

Wie bei *p*-Azophenol hatte sich also auch hier die Azogruppe abgespalten; dass im vorliegenden Fall kein Dinitrophenol, sondern Pikrinsäure gebildet wird, kann wohl der zufällig stärker gewordenen Reaktion zugeschrieben werden.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2105.

²⁾ Ann. Chem Pharm. 196, 340.

Einwirkung von Chlor auf *p*-Azophenol.

p-Azophenol wurde in Eisessig gelöst und ein trockener Chlorstrom in die Lösung eingeleitet. Schon die ersten Gasblasen bewirkten die Fällung eines aus lauter kleinen Nadeln bestehenden Niederschlags. Derselbe verschwand aber bald, und die zuerst dunkelbraune Lösung wurde nach längerem Einleiten von Chlor unter Wärmeentwicklung farblos. Zur Entfernung des überschüssigen Chlors wurde die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasser versetzt. Es fiel ein Oel nieder, welches bald in langen weissen Nadeln erstarrte, dieselben waren chlorhaltig und besaßen den charakteristischen Geruch der Chlorphenole. Zur Reinigung wurde das erhaltene Chlorderivat mit Wasserdampf destillirt. Es wurden auf diese Weise lange weisse Nadeln erhalten, welche sich an der Luft röthlich färbten. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol besass der Körper den Schmelzpunkt 67—68° C., welcher der des Trichlorphenols ist.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₂ Cl ₃ OH
Cl	53.66	53.91 pCt.

Wie durch Salpetersäure wird auch durch Chlor die Azogruppe im Paraazophenol abgespalten, wobei an die Stelle der Stickstoffbindung, also in die Parastelle zum Hydroxyl, ein Chloratom tritt, während gleichzeitig zwei andere Chloratome an die Stelle von Wasserstoff eintreten.

Der aus dunkelvioletten Nüdelchen bestehende Niederschlag, welcher beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Paraazophenol zunächst gebildet wurde, war chlorfrei und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, den Schmelzpunkt 195—196°. Die Substanz war in Wasser, Aether, kaltem Alkohol fast unlöslich, wird dagegen von Alkalien mit brauner Farbe aufgelöst. Die Vermuthung, dass ein Chlorprodukt des Paraazophenols vorlag, wurde nicht bestätigt, da der Körper sich chlorfrei erwies, dagegen Stickstoff darin nachgewiesen werden konnte. Es wäre nun zu erwarten, dass ein Oxydationsprodukt des Paraazophenols entstanden sei. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für Azophenol C ₆ H ₄ OHN = NC ₆ H ₄ OH
C	67.27	67.28 pCt.
H	5.32	4.67 »

Diese Zahlen stimmen also mit dem unveränderten Paraazophenol ziemlich überein; die etwas zu grosse Wasserstoffmenge lässt sich dadurch erklären, dass der Wasserstoffgehalt der Substanz an sich

sehr gering ist und wenig Feuchtigkeit das Resultat stark beeinflussen müsste. Der Körper wurde in alkalischer Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden und zeigte nunmehr auffallender Weise alle Eigenschaften des Paraazophenols. Er war leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in braunen Nadeln und schmolz scharf bei 200° C., dem Schmelzpunkt des reinen Paraazophenols. Vorerst scheint es schwierig jenes Verhalten aufzuklären, indess liegt die Vermuthung nahe, dass eine andere Modifikation des Paraazophenols aus dem Eisessig durch das Chlor abgeschieden wurde.

Einwirkung von Chlor auf *o*-Azophenol.

Trichlororthoazophenol.

Ganz anders wie auf Paraazophenol wirkt Chlor auf Orthoazophenol. Leitet man nämlich einen starken Chlorstrom in eine Lösung von Orthoazophenol in Eisessig, so wird die zuerst braun gefärbte Flüssigkeit heller, und es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein gelber Niederschlag, der auch bei anhaltendem Einleiten von Chlor nicht verändert wird, ab. Derselbe wurde filtrirt und mit Wasser und Alkohol abgewaschen. Aus Benzol, in welchem der Körper ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt er in langen rothgelben Nadeln, die schönen Seidenglanz besitzen. In Alkohol und Ligroin ist die Substanz sehr schwer löslich, kann jedoch daraus in kleinen orangegelben, ebenfalls seidenglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Durch Sublimation erhält man lange rothgelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 235° C. besitzen. Der Körper erwies sich bei der qualitativen Prüfung sowohl als chlor- und stickstoffhaltig. Dieser Umstand, sowie die rothe Farbe der Substanz zeigten, dass diesmal die Azogruppe nicht abgespalten war, sondern die Bildung eines chlorirten Azophenols stattgefunden hatte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für Dichlororthoazophenol	Berechnet für Trichlororthoazophenol
C	44.99	50.88	45.35 pCt.
H	2.57	2.83	2.20 »
N	—	9.82	8.81 »
Cl	33.62	25.08	33.54 »

Die gefundenen Zahlen stimmen hiernach auf ein Azophenol, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Chloratome ersetzt sind. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit schön rother Farbe und giebt durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Ferrichlorid, eine tiefrothe Färbung.

Es ist auffallend, dass eine ungerade Anzahl von Chloratomen eingetreten ist, indess liegen viele ähnliche derartige Fälle in der Literatur vor. Einen ganz wesentlichen Unterschied bedingt folglich die Stellung der Hydroxylgruppe zur Stickstoffbindung im Verhalten des Körpers gegen Chlor; während bei Parazophenol durch Chlor mit Leichtigkeit die Azogruppe total abgespalten wurde, ohne die Stickstoffbindung aufzulösen.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

76. A. Potiltzin: Ueber die Hydrate des Kobaltchlorürs und über die Ursache der Farbenverschiedenheit dieses Salzes.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ändert das wässrige Kobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bei gewissen Bedingungen, z. B. beim Erwärmen und bei der Anwendung einiger Lösungsmittel, seine rothe Farbe in eine blaue oder dunkelviolette. Einige Gelehrte erklären diese Farbenänderung durch den Verlust des Krystallwassers und die Bildung des blauen, wasserfreien Salzes; nach einer anderen Meinung geht das wässrige Kobaltchlorür beim Erwärmen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in eine neue, blaue, isomere Modifikation über. Diese letztere Meinung stützt sich fast ausschliesslich auf die Arbeiten von Bersch¹⁾ über diesen Gegenstand.

Nach den Angaben von Bersch bildet das Kobaltchlorür drei Hydrate: 1. Das sechsfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, von rother Farbe bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei 86° und beginnt bei 111° das Krystallwasser zu verlieren. 2) Das vierfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, von rosenrother Farbe, welches sich bei 116° aus dem ersten Hydrate bildet, und 3. das zweifach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches sich aus beiden ersteren beim Erwärmen bis 121° bildet. Das zweifach gewässerte Hydrat existirt in zwei verschiedenen, isomeren Modifikationen, von welchen die eine bei 121° entsteht und eine geschmolzene Krystallmasse von dunkelvioletter Farbe bildet; während die andere sich beim Trocknen des sechsfach gewässerten Hydrats über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet und das Aussehen eines Krystall-

¹⁾ Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 56, p. 724.

pulvers von rosenrother Farbe mit einem Stich in's Violette hat. Beim Erwärmen über 140° verlieren alle diese Hydrate das Krystallwasser und gehen in das blaue, wasserfreie Salz über. Beim Erwärmen gehen alle drei rothen Hydrate des Kobaltchlorürs in blaue Modifikationen über, welche für die Hydrate mit 4 und mit 6 Molekülen Wasser nur im erwärmten Zustande, für das Hydrat mit 2 Molekülen Wasser dagegen auch bei gewöhnlicher Temperatur existiren.

Der Uebergang der rothen Farbe in die blaue, beim Erwärmen der Hydrate, erfolgt nach der Angabe von Bersch ohne Gewichtsänderung der Substanz, und in diesem Umstande findet Bersch den Hauptbeweis, dass die Erscheinung nicht auf einem Verlust des Krystallwassers und der Bildung des wasserfreien Salzes beruht, sondern durch eine Isomerisation des Kobaltchlorürs selbst, durch die erhöhte Temperatur bedingt, hervorgerufen wird. »Erwärmt man«, sagt Bersch, »die Hydrate des Kobaltchlorürs in einer gewogenen Glasröhre mit ausgezogener Spitze bis der Inhalt der Röhre ganz blau wird, schmilzt hierauf die Röhre zu und wägt von Neuem, so bemerkt man einen Gewichtsverlust.« Es wird nicht erwähnt, bis zu welcher Temperatur man in diesem Falle erwärmen soll.

Als ich für meine Arbeiten wasserfreies Kobaltchlorür durch Trocknen des Hydrats, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bei 140° nach dem Vorschlage von Bersch bereitete, bemerkte ich, dass die Substanz ausser dem Hydratwasser auch einen Theil des Chlors verliert, und dass das resultirende, blaue Salz sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Dieser Umstand, sowie einige andere mit Bersch's Angaben nicht übereinstimmende Erscheinungen, haben mich bewogen, eine Untersuchung der Hydrate des Kobaltchlorürs zu unternehmen, wobei ich zu den folgenden Resultaten gelangte:

Die Krystalle des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs verlieren keine bemerkbare Menge Wasser beim Liegen an offener Luft. Sie trüben sich erst bei einer Temperatur von $30-35^{\circ}$ (zum Beispiel wenn das Salz mit Aether, in welchem es unlöslich ist, gekocht wird), und bei $45-52^{\circ}$ verwittern sie schon ziemlich schnell. Nach etwa vierstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur geht das Salz vollständig in das zweifach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, von rosenrother Farbe, mit einem Stich in's Violette, über. Andere Farbenveränderungen bemerkt man hierbei nicht.

0.377 g des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in einem Porzellanschiffchen im Luftbade mittelst warmen Wassers auf 45 bis 52° erwärmt. Nach 4 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0.1135 g, nach weiteren 3 Stunden 0.1140 g, das ist 30.24 pCt. Der Uebergang von $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ erfordert theoretisch 30.25 pCt.

Gewichtsverlust. Das Schiffchen mit dem Salz wurde in einer verschlossenen Röhre gewogen.

In trockener Luft, das heisst unter einer Glocke über Schwefelsäure, erfolgt der Uebergang des sechsfach gewässerten Hydrats in das zweifach gewässerte schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch viel langsamer, als beim Erwärmen. Zur vollständigen Ausscheidung von $4\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bedarf es 4—5 Tage.

1.147 g des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in einen Exsiccator gestellt. Nach 3 Tagen betrug der Gewichtsverlust 0.3435 g, nach weiteren 2 Tagen 0.3465 g und änderte sich nicht mehr bei längerem Verweilen im Exsiccator. Der gefundene Gewichtsverlust entspricht 30.22 pCt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist mit dem bei 50° entstandenen vollkommen identisch. Beide Präparate sind rosenrothe, feinkristallinische Pulver mit einem Stich in's Violette. Beim Liegen an offener Luft zieht das Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, Wasser an und geht in das rosenrothe Pulver des sechsfach gewässerten Hydrats über.

0.468 g des zweifach gewässerten Hydrats, in der Form kleiner Stückchen, wurden auf einem Uhrglase an freier Luft stehen gelassen. Nach einem Tage hatte das Gewicht des Salzes um 0.025 g, das heisst um 5.07 pCt., und nach weiteren 4 Tagen noch um 0.1385 g, das heisst im Ganzen um 25.9 pCt. zugenommen. Nach weiteren 3 Tagen betrug die Gewichtszunahme 0.0335 g, folglich im Ganzen in 8 Tagen 0.197 g oder 29.63 pCt. Auch nach weiteren 15 Tagen betrug die ganze Gewichtszunahme nur 29.73 pCt., während der vollständige Uebergang in das sechsfach gewässerte Hydrat 30.25 pCt. erfordert.

Das durch Trocknen bei 50° erhaltene, zweifach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde im Porzellanschiffchen allmählich bis auf 100° erwärmt. Während der halbstündigen Erhöhung der Temperatur von 50 — 100° und während der viertelstündigen Erwärmung bei 100° änderte sich die Farbe und das Gewicht des Salzes nicht. Nach einstündigem Erwärmen bei 100° erscheinen auf den rosenrothen Kristallen dunkelviolette Flecken, welche beim Abkühlen im Exsiccator nicht verschwinden, und das Gewicht des Salzes nimmt hierbei um 2.1 pCt. ab. Bei weiterem Erwärmen bei 100° vergrössern sich allmählich die dunkelvioletten Flecken und die Gewichtsabnahme, so dass nach $4\frac{1}{2}$ Stunden der ganze Inhalt des Porzellanschiffchens dunkelviolett wird und die Gewichtsabnahme 11.04 pCt. beträgt. Diese Gewichtsabnahme entspricht annähernd dem Austritt von 1 Molekül Wasser aus dem zweifach gewässerten Hydrat und der Bildung eines einfach gewässerten Hydrats, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Theoretisch würde ein solcher Uebergang einen Wasserverlust von 10.84 pCt. erfordern.

Das entstandene dunkelviolette, einfach gewässerte Hydrat des Kobaltchlorürs verliert fast gar nicht mehr an Gewicht beim längeren Verweilen bei 100°. In den nächsten 7 Stunden des Erwärms betrug der Verlust nur 0.0025 g auf 0.280 g des Salzes, entsprechend 0.9 pCt.¹⁾ Auch beim Trocknen der höheren Hydrate entsteht das einfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und bildet stets ein dunkelviolettes Pulver, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und rosenroth wird. Aus den alkoholischen Lösungen der höheren Hydrate kann dasselbe einfach gewässerte Hydrat unter bestimmten Bedingungen auch in krystallinischer Form erhalten werden.

Wird eine Lösung von $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ oder auch eines anderen Hydrats in absolutem Alkohol in einem Gläschen langsam im Luftbade bei 90—95° bis zum vollständigen Verjagen des Alkohols erwärmt, so scheidet sich das einfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, an den Wänden des Gläschens in der Form von hübschen, violetten, nadeligen Krystallen aus. Die Krystalle besitzen einen Seidenglanz²⁾, sie ziehen sich an den Wänden des Gläschens in die Höhe, weshalb es rathsam ist, dasselbe nur bis zu $\frac{1}{3}$ mit der Lösung zu füllen. Am Boden und an den Wänden des Gläschens gruppieren sich die Krystalle zu sternförmigen Aggregaten, welche aus feinen, strahlig auseinandergehenden Nadeln bestehen. Unter dem Mikroskop zeigt die Masse eine faserige Struktur; sie ist durchsichtig und in sehr dünnen Schichten fast farblos. In dickeren Schichten, wo die Krystalle auf einander liegen, zeigen sie eine violette Färbung von verschiedenen Nüancen, und in noch dickeren Schichten erscheinen die Krystalle in der Längsrichtung beim Durchgehen des Lichtes blau, fast von der Farbe einer concentrirten, alkoholischen Lösung des Kobaltchlorürs. An der Luft ziehen die Krystalle Feuchtigkeit an, wobei sie ihren Seidenglanz verlieren und rosenroth werden. Die Zusammensetzung der Krystalle ist $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, wie es der folgende Versuch ergibt:

0.4292 g des krystallinischen, sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung langsam im Luftbade eingedampft, zuerst bei 70°, dann bei 95°, bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.1622 g, entsprechend 37.79 pCt. Wasser, was der Bildung des Hydrats, CoCl_2

¹⁾ Nach den Angaben von Mills (Jahresbericht 1863, p. 264) kann man bei 100° auch das wasserfreie Salz erhalten. Es sei übrigens bemerkt, dass ich in meinen Versuchen nur die Temperatur des Wassers angebe, welches das Luftbad umhüllte; die Temperatur des Luftraums selbst muss um einige Grade niedriger gewesen sein.

²⁾ Beim Abdampfen einer solchen Lösung an freier Luft entsteht ein Gemisch von violetten und rosenrothen Krystallen.

+ H₂O, entspricht. Die Abscheidung von 5 g Wasser aus CoCl₂ + H₂O erfordert einen Gewichtsverlust von 37.81 pCt. Die in diesem Versuche erhaltenen, dunkelvioletten Krystalle änderten nicht mehr ihr Gewicht bei weiterem Verweilen bei 95° während einer Stunde.

Die Abscheidung des letzten Krystallmoleküls aus dem Hydrat des Kobaltchlorürs erfolgt bei einer Temperatur von 110—120° und man erhält hierbei das wasserfreie Salz von blauer Farbe. Jedoch ist auch bei dieser Temperatur die Abscheidung des letzten Krystallwassermoleküls mit einem geringen Chlorverlust, oder richtiger mit einer Ersetzung des Chlors durch Sauerstoff und der Bildung eines basischen Salzes verbunden. Nach längerem Trocknen bei 120° liefert nämlich das Kobaltchlorür beim Lösen in Wasser einen merklichen unlöslichen, braunen Rückstand, wahrscheinlich wässriges Oxyduloxyd.

1.219 g des pulverförmigen, zweifach gewässerten Hydrats, erhalten durch Trocknen von CoCl₂ + 6 H₂O über Schwefelsäure, wurden in einem breiten Probirröhrchen im Luftbade erwärmt. Nach sechsstündigem Trocknen bei 110° betrug der Wasserverlust 0.1805 g, entsprechend 14.87 pCt. Das weitere Trocknen geschah bei 120°, wobei das Gewicht erst nach 13 Stunden constant wurde. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.264 g oder 21.66 pCt., während das Hydrat, CoCl₂ + 2 H₂O, 21.68 pCt. Wasser enthält.

An der Luft zieht das wasserfreie Kobaltchlorür begierig Feuchtigkeit an und wird dabei rosenroth.

Eine kleine Menge des gepulverten, wasserfreien Salzes zeigte beim Liegen an der Luft nach 1/2 Stunde eine Gewichtszunahme von 16 pCt., nach 3/4 Stunden 20.5 pCt.; nach einer weiteren Viertelstunde betrug die Gewichtszunahme 21.62 pCt., d. h. sie entsprach der vollständigen Bildung des zweifach gewässerten Hydrats, CoCl₂ + 2 H₂O. Bei noch längerem Liegen an der Luft nahm das Gewicht nur sehr langsam zu.¹⁾

Die angeführten numerischen Resultate meiner Versuche berechtigen mich zu folgenden Schlüssen: 1. Die von Bersch angegebenen Temperaturen der Zersetzung und Bildung der verschiedenen Hydrate des Kobaltchlorürs sind durchaus arbiträr und unrichtig.²⁾ 2. Es existiren

¹⁾ Ich beabsichtige, in der Zukunft mich ausführlicher mit der Geschwindigkeit der Hydratbildung aus wasserfreien Salzen im Zusammenhange mit den dabei frei werdenden Wärmemengen zu beschäftigen.

²⁾ Die Fehler bei den Versuchen von Bersch lassen sich am wahrscheinlichsten dadurch erklären, dass er bei seinen Krystallwasserbestimmungen die Erscheinungen der Dissociation ausser Acht gelassen hat, und daher die Dauer des Erwärmens der Hydrate bei den verschiedenen Temperaturen nicht genügend

keine zwei isomeren Modifikationen des zweifach gewässerten Hydrats, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, von welchen das eine dunkelviolet und das andere rosenroth sein soll. Ausser dem sechsfach gewässerten Hydrate, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, giebt es noch zwei bestimmte krystallinische Hydrate. Das eine, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist rosenroth, mit einem Stich in's Violette; es bildet sich aus dem sechsfach gewässerten bei $45-50^\circ$, oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure; das andere, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist dunkelviolet und entsteht aus dem zweifach gewässerten Hydrate beim Erwärmen desselben bei circa 100° , oder aus dem sechsfach gewässerten Hydrate beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung desselben bei 95° . Im letzteren Falle ist das entstehende, einfach gewässerte Hydrat krystallinisch.¹⁾

Die beim Erwärmen des Hydrats, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, eintretende Aenderung der Farbe aus einer rosenrothen, mit violettem Stich in eine dunkelviolette ist also durch eine Wasserausscheidung und die Bildung des einfach gewässerten Hydrats bedingt, was sich leicht durch folgenden Versuch demonstrieren lässt. Legt man in das eine Ende einer Glasröhre eine kleine Menge des zweifach gewässerten Hydrats, verdünnt die Luft in der Röhre vermittelst der Luftpumpe und schmilzt hierauf die Röhre zu, so bemerkt man, dass beim Erwärmen des Salzes in der Röhre dasselbe seine Farbe ändert und dunkelviolet wird, während sich in dem kalten Theile der Röhre gleichzeitig ein Wasserbeschlag bildet, der deutlich sichtbar ist. Kühlt das Salz in der Röhre wieder ab, so wird es rosenroth und der Wasserbeschlag am entgegengesetzten Ende der Röhre verschwindet vollständig.²⁾ Dieser Versuch eignet sich sehr gut zur Demonstration der Dissociationserscheinungen bei Vorlesungen.

berücksichtigt. In der That wird in der Abhandlung von Bersch nirgends angeführt, wie lange die Erwärmung der verschiedenen Hydrate bei den betreffenden Temperaturen dauerte. Es fehlen in der Abhandlung die analytischen Daten, und es wird nur behauptet, dass bei einer bestimmten Temperatur sich dieses oder jenes Hydrat bildet.

¹⁾ Bersch behauptet auch die Existenz eines vierfach gewässerten Hydrats, $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, jedoch ist die Individualität desselben durch Nichts bewiesen und die angegebene Bildungstemperatur dieses Hydrats von 116° zeigt direkt auf einen Versuchsfehler. Das sechsfach gewässerte Hydrat verliert 4 Moleküle Wasser leicht und continuirlich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator und noch leichter beim Erwärmen auf $45-50^\circ$.

²⁾ Dass Bersch bei diesem Versuche keinen Gewichtsverlust bemerkt hat, beruht wohl darauf, dass er eine lange Röhre mit ausgezogener Spitze anwandte, weshalb das ausgeschiedene Wasser sich nicht aus der Röhre entfernen konnte und nach dem Zuschmelzen und Abkühlen sich von Neuem mit dem wasserfreien Salze vereinigte.

Die Farbenänderung der Krystalle des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs beim Erwärmen wird von einer Schmelzung des Salzes begleitet, wobei die Krystalle, je nach der Dauer des Erwärmens, vollständig schmelzen, oder sich nur an der Oberfläche mit einer Schicht einer dunkelvioletten Flüssigkeit überziehen. Auch diese Erscheinung ist, entgegen den Angaben von Bersch, mit einem Gewichtsverlust, das heisst mit einer Wasserausscheidung verbunden.) Ein gut abgetrocknetes Krystall von $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ verwittert nur, ohne die Farbe zu ändern, beim Erwärmen, und die Farbenänderung beginnt nur gleichzeitig mit dem Schmelzen, das heisst bei circa 54° , also bei einer Temperatur, welche höher ist, als diejenige, bei welcher das sechsfach gewässerte Hydrat 4 Moleküle Wasser verliert und das Hydrat $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet. (Feuchte, theilweise zerflossene Krystalle des sechsfach gewässerten Salzes werden blau schon bei einer niedrigeren Temperatur.)

Die oben angeführten Beobachtungen beweisen zur Genüge, dass die Farbenveränderung des Kobaltchlorürs in der Dissociation des wässerigen Salzes und in der Bildung wasserärmerer Hydrate ihren Grund hat. Die Temperatur der Dissociation des Hydrats, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, im festen, krystallinischen Zustande liegt bei $90-95^\circ$; im flüssigen, gelösten Zustande liegt sie viel niedriger und ist durch die Concentration der Lösung und durch andere Umstände bedingt. In der That hat eine in der Kälte gesättigte, wässrige Lösung des Kobaltchlorürs schon bei gewöhnlicher Temperatur im durchgehenden Lichte einen violetten Strich; bei $37-40^\circ$ wird sie dunkelviolet und nimmt bei stärkerem Erwärmen eine reine, blaue Farbe an.

Gemäss der ausgesprochenen Ansicht müssen alle wasserentziehenden Mittel, z. B. Alkohol, Salzsäure u. s. w., bei Zugabe zu den wässerigen Kobaltchlorürlösungen ihre Farbenveränderung schon bei niedrigen Temperaturen verursachen, was auch in der That geschieht. Eine Zugabe von Alkohol, Salzsäure u. s. w. bewirkt in der wässerigen Lösung dieselbe Farbenveränderung, wie die Erhöhung der Temperatur. Je verdünnter hierbei die wässrige Lösung ist, um so höher ist die für die Farbenveränderung nöthige Temperatur, und um so mehr Alkohol oder Salzsäure muss man zusetzen, um die Farbenveränderung zu bewirken.

Auch unter dem Einflusse von porösen, hygroskopischen Substanzen, z. B. von Filtrirpapier, dissociiren die höheren Hydrate des Kobaltchlorürs und gehen unter Wasserverlust in wasserärmere Hydrate über. Lässt man einen Tropfen einer concentrirten, wässerigen Kobaltchlorürlösung auf Filtrirpapier fallen, so entsteht nach dem Austrocknen ein dunkelvioletter oder blauer Fleck, je nach der Concentration der Lösung. Ein Tropfen einer verdünnten, wässerigen Lösung giebt nach dem Austrocknen auf Filtrirpapier einen kaum

sichtbaren, rosenrothen Fleck mit dunkelvioletten Rändern. Es erfolgt also an den Rändern des Flecks, wo die Capillarität des noch unbefeuchteten Papiers stärker wirkt, eine bemerkbare Dissociation des Salzes. Poröse, unglasirte Thonplatten wirken in ähnlicher Weise, aber nur in den ersten Momenten nach dem Befeuchten, der blaue Flecken wird aber nach kurzer Zeit wieder rosenroth.

Dieses interessante Beispiel einer chemischen Zersetzung unter dem Einflusse so schwacher, physikalischer Kräfte, wie die Capillarität, deutet zugleich auf die geringe Beständigkeit der Hydrate des Kobaltchlorürs.

In allen diesen Fällen geht wahrscheinlich die Dissociation nicht bis zur Bildung des wasserfreien Salzes in den Lösungen; am wahrscheinlichsten beruht die eintretende Farbenänderung auf der Bildung des einfach gewässerten Hydrats, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dessen Krystalle schon in mitteldicken Schichten violett sind, in dicken Schichten aber und im durchgehenden Lichte betrachtet blau erscheinen. Es haben übrigens auch die concentrirten, alkoholischen Kobaltchlorürlösungen, welche allgemein für blau gelten, stets einen merklichen violetten Stich. Es bestehen hier übrigens augenscheinlich dieselben Verhältnisse zwischen den Farben blau und dunkelviolet, wie beim Jod im dampfförmigen Zustande. Der verdünnte Joddampf, gemengt mit Luft, ist violett, während der reine Joddampf von rein blauer Farbe ist.

Warschau, Chemisches Laborat. der Universität, Januar 1884.

77. **E. Baumann:** Zur Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im ersten Hefte¹⁾ theilen Ira Remsen und Keiser neue Versuche mit über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Luft und feuchten Phosphor, bei welchen sie zu dem Ergebnisse gelangen, dass zwar geringe Mengen von Kohlensäure gebildet werden, dass letztere aber durch eine Oxydation nicht des Kohlenoxydes, sondern eines Kohlenstoffgehaltes des Phosphors bedingt seien. Remsen und Keiser erkennen an, dass auch jetzt noch das Ergebniss ihrer Versuche in diametralem Gegensatze zu den von Leeds²⁾ und von mir³⁾ mitgetheilten Beobachtungen stehe; immerhin könnte aber die Meinung er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 83.

²⁾ Chem. News 48, 25.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2146.

weckt werden, dass es auch in den von mir publicirten Versuchen sich um eine Oxydation von Kohlenstoff im Phosphor handelte, welche die Mitwirkung des aktiven Sauerstoffs nicht erforderte. Aus diesem Grunde erlaube ich mir, auf die von mir angestellten Controlversuche, deren Ergebnisse ich in meiner früheren Publication nur kurz angeführt habe, etwas genauer einzugehen.

Vor der Ausführung irgend eines der früher von mir mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd war durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, dass beim Ueberleiten von kohlenstofffreier Luft über den feuchten Phosphor Kohlensäure nicht gebildet wurde. Zu allen Versuchen diente ein und derselbe Phosphor; erst wenn die Phosphorstangen in Folge der Oxydation stark geschwunden waren, wurden neue Stücke zugeführt und dann vor dem Controlversuche.

Bei den Controlversuchen wurde durch den Apparat zunächst ein Luftstrom 2 bis 3 Stunden lang in dem bei allen Versuchen gleichen Tempo von 2 bis 3 Gasblasen in der Secunde geschickt; erst nach dieser Zeit wurde klares Barytwasser vorgelegt. Wenn letzteres sich trübte, was wegen des langsamen Durchtrittes der Gase, und weil in dem vorgelegten Waschwasser trotz des Auskochens Kohlensäure hartnäckig zurückgehalten wurde, meistens der Fall war, so wurde das Barytwasser so oft erneuert bis es klar blieb. Jeder Controlversuch dauerte mindestens 24 Stunden, mehrere erheblich länger. Wenn nach 24—48 stündigem Durchleiten der Luft in dem Barytwasser nicht mehr als eine leichte Trübung sich zeigte, erst dann wurde Kohlenoxyd, das frei von jeder Spur von Kohlensäure war, in den Apparat eingeführt; bevor das Kohlenoxyd mit dem feuchten Phosphor in Berührung kam, passirte es ausserdem eine Flasche, welche Kalilauge und eine zweite, welche klares Barytwasser enthielt. Um auch über die Qualität der Trübung, welche nach tagelangem Durchleiten in dem Barytwasser bei den Controlversuchen entstanden war, Aufklärung zu gewinnen, habe ich einen Controlversuch auf 96 Stunden ausgedehnt. Zu der alsdann etwas stärker getrühten Barytlösung wurde verdünnte Salpetersäure bei Luftabschluss zugesetzt und unter Erwärmen reine Luft durch dieselbe hindurchgeleitet, welche die entbundenen Gase in eine vorgelegte Barytlösung überführte. Letztere wurde nicht getrüht. Das vorgelegte Barytwasser enthielt somit auch nach 96 stündiger Dauer des Controlversuches keine nachweisbare Menge von Kohlensäure. Dass diese Trübung aus phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryum bestand, geht daraus hervor, dass die etwas verdunstete salpetersaure Lösung des Niederschlages mit molybdänsaurem Ammon eine relativ reichliche Fällung der charakteristischen gelben Verbindung lieferte.

Aus dem Mitgetheilten geht wohl zur Genüge hervor, dass der in meinen Versuchen verwendete Phosphor bei der obigen Behandlung

keine Kohlensäure geliefert hat, und dass die bei der Berührung des Phosphors mit reiner Luft und Kohlenoxyd gebildete Kohlensäure lediglich der Oxydation des Kohlenoxydes zugeschrieben werden muss. Während nach 96stündigem Durchleiten von Luft durch den l. c. abgebildeten Apparat keine nachweisbare Menge von Kohlensäure entstanden war, fanden sich nach 15stündigem Durchleiten kohlenoxydhaltiger Luft 163.8 mg kohlensaurer Baryt = 36.6 mg Kohlensäure; in einem zweiten Versuche 289.2 mg kohlensaurer Baryt = 64.6 mg Kohlensäure in dem vorgelegten Barytwasser. Die Bestimmung derselben geschah folgendermaassen:

Der Niederschlag hatte sich krystallinisch in der Zuleitungsröhre und am Boden des Gefässes abgesetzt, so dass die Flüssigkeit äusserst schnell abfiltrirt werden konnte, was bei Luftabschluss geschah. Zuleitungsröhre, Gefäss und Niederschlag wurden mit ausgekochtem Wasser vollkommen abgewaschen. Hierauf wurde der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst, wobei eine bedeutende Kohlensäureentwicklung constatirt wurde. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und von einer hierbei entstandenen kaum sichtbaren Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryum abfiltrirt, mit Salzsäure von neuem angesäuert und mit Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. Aus den Gewichtsmengen des so erhaltenen schwefelsauren Baryums sind die oben und früher mitgetheilten Werthe von Kohlensäure und kohlensaurem Baryum berechnet.

Den Zeitpunkt, in welchem die Abscheidung des kohlensauren Baryums in dem Barytwasser anfängt, kann man ziemlich scharf wahrnehmen. Dieselbe beginnt wenig oberhalb der Mündung der Zuleitungsröhre an der inneren Wand derselben und bildet dort eine weisse Kruste, noch ehe in der Flüssigkeit ein merklicher Niederschlag entstanden ist.

Meine Beobachtungen über die Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor beschränken sich aber nicht auf die beiden mitgetheilten quantitativen Versuche. Da die bestimmten Angaben von Remsen und Keiser, welche meinen Beobachtungen widersprachen, vorlagen, habe ich erst eine ganze Reihe von Versuchen durchgeführt, welche mir den sicheren Beweis lieferten, dass das Kohlenoxyd unter den geschilderten Bedingungen oxydirt wird, bevor ich es unternahm, die quantitativen Bestimmungen der gebildeten Kohlensäure auszuführen. Die Verschiedenheiten, welche Remsen und Keiser zwischen meinen ersten und den später publicirten Versuchen finden, sind, wie man sich leicht überzeugt, lediglich derartige, dass durch dieselben eine stattgehabte Oxydation des Kohlenoxyds noch schärfer und sicherer erkannt werden musste als früher. Hierher gehört die viel

stärkere Verdünnung des Kohlenoxyds durch Luft im zweiten Versuche, das langsamere Durchleiten der Gase durch den Apparat, wodurch die Abscheidung des Baryumcarbonats durch die bei der Oxydation gebildete Kohlensäure natürlich später eintreten musste, die Wahl kleinerer Gefässe, die längere Dauer der Controlversuche.

Zur Anstellung der beschriebenen oder ähnlicher Versuche kann ich den von mir gebrauchten Apparat auch deshalb empfehlen, weil die einzelnen Theile desselben während oder bei Abschluss eines Versuches leicht erwärmt werden können.

Freiburg i./B., Februar 1884.

78. F. Mylius: Beiträge zur Kenntniss des Sarkosins.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Gelegentlich der Beschäftigung mit einigen Derivaten des Sarkosins, zu deren Darstellung das letztere einer hohen Temperatur ausgesetzt werden musste, fiel es mir auf, dass in der Litteratur bestimmte Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung fehlen.

In der genauen Beschreibung, welche Liebig¹⁾ von der von ihm entdeckten Base giebt, sagt er, das Sarkosin sublimire unzersetzt, wenn man es längere Zeit bei 100° erhitzt.

Strecker²⁾ äussert sich über die von ihm synthetisch erhaltenen Sarkosinkristalle: »Bei 100° getrocknet verändern sie ihr Aussehen nicht; in wenig höherer Temperatur schmelzen sie und sublimiren unzersetzt«. Da infolge einiger Beobachtungen bei mir die Meinung entstanden war, das geschmolzene Sarkosin sei ein anderer Körper als das nicht geschmolzene, so schien es der Mühe werth, den Schmelzprocess des Sarkosins näher zu studiren. Das Ergebniss der Untersuchung bildet den Gegenstand der folgenden Blätter.

Sarkosin, welches sich in einer Retorte befindet, lässt sich bis auf 200° erhitzen, ohne dass es eine erkennbare Veränderung erleidet. Erhöht man die Temperatur, so beginnt es zwischen 210 und 215° langsam zu schmelzen. Wenn man die Wärmezufuhr fort dauern lässt, so ist die Verflüssigung bei 220° beendet.

Die Erscheinung des Schmelzens ist begleitet von der Entwicklung farbloser Dämpfe, welche sich in flüssiger Form in der Vorlage niederschlagen. Diese Flüssigkeit besteht zum grössten Theile aus Wasser. Durch das Verhalten der Dämpfe zu Barytwasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 62, 310.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 263.

konnte die Gegenwart reichlicher Mengen von Kohlensäure nachgewiesen werden, und die Blaufärbung rothen Læmuspapiers liess drittens auf das Vorhandensein einer flüchtigen Base schliessen. Zur Ermittlung der Natur derselben wurden die sich entwickelnden Dämpfe in verdünnte Salzsäure geleitet, und die aus der Lösung mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat hinterliess beim Eindampfen mit Salzsäure eine blättrige Krystallmasse, welche an der feuchten Luft wiederum zerfloss. Mit concentrirtem Platinchlorid wurde damit ein leicht lösliches nadelförmiges Doppelsalz erhalten, dessen Verbrennung nach dem Trocknen bei 100° einen Gehalt von 39.19 pCt. Platin erkennen liess. Die flüchtige Base ward hierdurch als Dimethylamin identificirt, dessen Platindoppelsalz



39.24 pCt. Platin enthält.

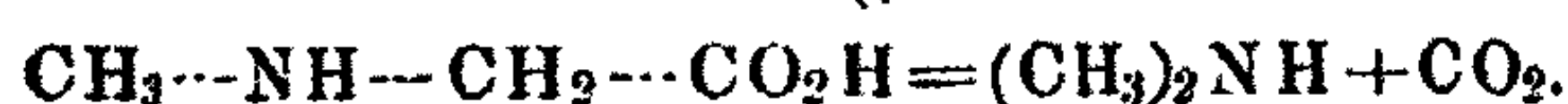
Auch das entsprechende Goldsalz wurde dargestellt und nach dem Trocknen bei 100° analysirt. Es ergab beim Glühen 51.49 pCt. Gold, während die Theorie für die Verbindung



51.43 pCt. fordert.

Die erhaltene Base ist gemäss den analytischen Daten und der Unfähigkeit, mit Chloroform und alkoholischem Kali Isonitril zu entwickeln (in welchem Falle Aethylamin hätte vorhanden sein können) vollkommen rein.

Die Bildung von Dimethylamin und Kohlensäure aus dem Sarkosin ist der Spaltung des Glycocolls in Methylamin und Kohlensäure analog und vollzieht sich nach der Gleichung:



Sarkosinhydrat.

Die Bildung von Wasser aus dem schmelzenden Sarkosin deutet darauf hin, dass neben der soeben erwähnten Spaltung in Dimethylamin und Kohlensäure noch eine zweite Reaction sich vollzieht.

Die Gasentwicklung aus der schmelzenden Verbindung lässt sehr bald nach; es bleibt ein kaum gelblich gefärbtes Oel in der Retorte, welches die Hauptmenge des angewandten Sarkosins ausmacht. Man kann diese Substanz ohne wesentliche Zersetzung überdestilliren und gewinnt sie dadurch als weisse blättrige Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 149—150°, welche sich schon durch ihren bitteren Geschmack vom Sarkosin unterscheiden. In Wasser lösen sie sich ausserordentlich leicht.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ermittelt als entsprechend dem Ausdruck C_3H_5NO .

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₃	36	50.70	50.36	50.50	—
H ₅	5	7.04	7.08	7.16	—
N	14	19.72	—	—	19.87
O	16	22.54	—	—	—
	71	100.00.			

Die Verbindung ist also ein Anhydrid des Sarkosins und entsteht im Sinne der Gleichung:



Aus dem Verlauf der Untersuchung ergibt sich jedoch, dass das Molekül der Verbindung ausgedrückt werden muss durch die Formel $C_6H_{10}N_2O_2$, welche man sich durch Vereinigung von 2 Complexen C_3H_5NO entstanden zu denken hat.

Das Sarkosinanhydrid siedet bei einer Temperatur von ungefähr 350°. Die geringe Zersetzung, welche es hierbei erleidet, war hinreichend, eine Dampfdichtebestimmung von vornherein unsicher erscheinen zu lassen; der Versuch, welcher nach dem Meyer'schen Verfahren im Bleibade ausgeführt wurde, ergab eine Zahl, welche sich von der für das Molekül $C_6H_{10}N_2O_2$ berechneten nicht allzuweit entfernte.

Der Körper verhält sich gegen Pflanzenfarben neutral. Verbindungen mit Säuren herzustellen gelang nicht. Dampft man eine salzsaure Lösung der Substanz ein, so bleibt unter beständigem Verlust von Chlorwasserstoff das freie Sarkosinanhydrid zurück. Die Herstellung einiger weiter unten zu besprechenden Doppelverbindungen zeigt jedoch, dass dem Körper die Eigenschaften einer schwachen Base zukommen.

Die beschriebene Verbindung ist nicht neu; sie wurde vor einiger Zeit von J. Traube ¹⁾ bei Gelegenheit der Einwirkung von Chloreyan auf geschmolzenes Sarkosin beobachtet. Da das Interesse Traube's durch anderweitige Umsetzungen des Sarkosins in Anspruch genommen war, so ist er auf das Studium der Verbindung nicht näher eingegangen, und er glaubte die Zusammensetzung derselben aus der Analyse ihres Platindoppelsalzes erschliessen zu dürfen. Seine Angaben über dieses Salz stehen im Einklang mit den von mir gemachten Beobachtungen; jedoch hat sich, wie im Folgenden ausgeführt werden wird, für das Sarkosinanhydrid selbst eine Zusammensetzung ergeben, welche von der durch Traube angenommenen wesentlich verschieden ist.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2110.

Platindoppelsalz.

Traube beschreibt ein Platindoppelsalz, welches man in leicht löslichen, grossen sechseitigen Tafeln beim Zusammenbringen des Sarkosinhydrids mit saurem Platinchlorid erhält. Dieses Salz habe ich von neuem dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt; es wurde dann im Vacuum getrocknet und der Analyse unterworfen, wobei ein Gehalt von 25.37 pCt. Platin gefunden wurde.

Der Verlust, welchen das in vacuo getrocknete Salz beim Erhitzen auf 100° erlitt, wies auf einen Gehalt an Krystallwasser hin; dasselbe ergab sich in wiederholten Versuchen zu 9.22 und 9.39 pCt.

In dem wasserfreien Salz wurden Platinbestimmungen ausgeführt, welche folgende Procentzahlen lieferten:

I.	II.	III.	IV.
28.30	28.20	28.17	28.03.

Der Formel $2(C_6H_{10}N_2O_2HCl)PtCl_4$ entsprechen 28.30 pCt. Platin.

Die ausgeführten Krystallwasserbestimmungen ergänzen den Ausdruck für die Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Salzes zu:



Der Theorie nach sollten darin 9.37 pCt. Wasser vorhanden sein.

Man gewinnt das Platindoppelsalz in einer anderen Krystallform, nämlich in Würfeln und rechtwinkligen Prismen, wenn man es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Gewichtsabnahme eines so erzeugten und im Vacuum getrockneten Salzes bei 100° betrug nur 5.37 pCt. Diese Zahl kommt sehr nahe dem Krystallwasserhalt einer Verbindung:



welche 4.91 pCt. Wasser enthalten würde.

Traube hat ein Platinsalz analysirt, welches er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und im Vacuum getrocknet hatte. Er nimmt das Krystallwasser für Constitutionswasser und gelangt so für das Platinsalz zu dem Ausdruck:



Da Traube sich mit der Analyse des Platinsalzes begnügte, so ist es vollkommen verständlich, dass er der im Salz enthaltenen freien Base die Formel $C_6H_{12}N_2O_3$, anstatt $C_6H_{10}N_2O_2$, beilegte, indem er sie sich als ein Doppelmolecül Sarkosin vorstellte, aus welchem ein Molecül Wasser ausgetreten sei:



Es erklärt sich ferner leicht, dass Traube in der Abscheidung des Wassers aus dem Sarkosin eine Wirkung des Chlorcyans sah, da nach allen bisherigen Angaben das Sarkosin unzersetzt schmilzt. Ich

habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass, wenn man das Sarkosin einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur längere Zeit hält, in das Sublimat ausser dem Anhydrid eine sehr kleine Menge Sarkosin hineingeht, es ist mir aber niemals gelungen, grössere Mengen von Sarkosin auf diese Weise zu sublimiren.

Golddoppelsalz des Sarkosinanhydrids.

Beim Zusammenbringen der Lösungen von Sarkosinanhydrid und Goldchlorid schlägt sich nach wenigen Secunden ein Goldsalz nieder, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser in gut ausgebildeten, violett spiegelnden Prismen erhalten kann. Die im Vacuum getrockneten Krystalle werden beim Erhitzen auf 100° trübe. Die Gewichtsabnahme bei 100° betrug:

I.	II.
5.37	5.33 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Substanz führte zu der von den meisten Golddoppelsalzen im Typus abweichenden Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	144	23.07	22.82	—	—	—
H ₂₁	21	3.37	3.61	—	—	—
N ₄	56	8.98	—	—	—	—
O ₄	64	10.26	—	—	—	—
Au	197	31.57	—	31.48	31.65	31.59
Cl ₄	142	22.75	—	—	—	—
	624	100.00.				

Der ermittelte Krystallwassergehalt entspricht 2 Molecülen, welche 5.45 pCt. betragen. Durch Ausfällen des Golds mit Ammoniak als Knallgold und Aufnehmen des eingedampften Filtrats mit Alkohol zur Trennung vom Salmiak kann man leicht aus dem Goldsalz wieder das unveränderte Sarkosinanhydrid gewinnen.

Ausser mit Gold- und Platinchlorid verbindet sich das Sarkosinanhydrid auch mit Quecksilberchlorid. Die Doppelverbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich; nach dem Umkrystallisiren erscheint sie in grossen farblosen Prismen. Die Analyse ist nicht ausgeführt worden.

Wenn man eine wässrige Lösung des Sarkosinanhydrids mit Bromwasser versetzt, so scheiden sich rothgefärbte durchsichtige Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind und welche eine Additionsverbindung darstellen. Sie sind nur in einer Bromatmosphäre

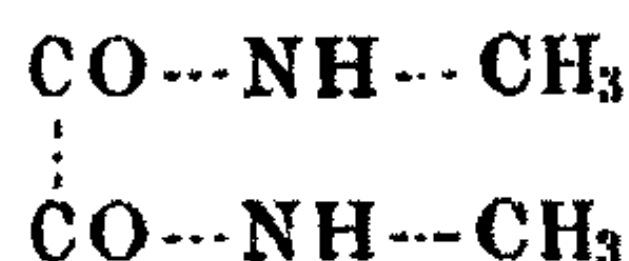
beständig; an der Luft verliert die Verbindung allmählich das Brom, und Sarkosinanhydrid bleibt zurück.

Dass das Anhydrid schon beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wieder in Sarkosin zurückverwandelt wird, hat bereits Traube gezeigt. Die Bindung des Wassers erfolgt auch, wenn man das Anhydrid mit Kali zusammenschmelzt; es findet dabei fortwährende Entwicklung von Methylamin (aus dem entstandenen Sarkosin herrührend) statt. Neutralisirt man die Schmelze mit Salzsäure, so gelingt es nach dem Eindampfen das salzsaure Sarkosin mit Alkohol auszu ziehen und mit einigen Tropfen Platinlösung von den letzten Spuren Chlorkalium zu befreien. Bei der Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Salzes erhielt ich 27.90 pCt. Chlor; die Theorie für $C_3H_7NO_2HCl$ fordert 28.28 pCt.

Oxydation des Sarkosinanhydrids.

Während die Zusammensetzung des Platin- und des Golddoppelsalzes Aufschluss giebt über die Grösse des Sarkosinanhydridmolecöls, ist die durch die Oxydation bewirkte Spaltung geeignet, die Frage nach der Constitution der Verbindung zur Entscheidung zu bringen.

Fügt man zu einer Lösung von Sarkosinanhydrid verdünnte Kaliumpermanganatlösung in genügender Menge, so tritt bald Abscheidung von Superoxyd ein. Beim Eindampfen des farblosen Filtrats krystallisiren seidenglänzende Nadeln, welche unersetzt sublimiren, und deren Schmelzpunkt zu 217° gefunden wurde. Bei der Analyse zeigte es sich, dass dieser Körper identisch ist mit dem zuerst von Wurtz aus Oxalsäureäther erhaltenen Dimethyloxamid



	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₄	48	41.38	41.31	—
H ₈	8	6.89	6.97	—
N ₂	28	24.14	—	24.15
O ₂	32	27.59	—	—
	116	100.00.		

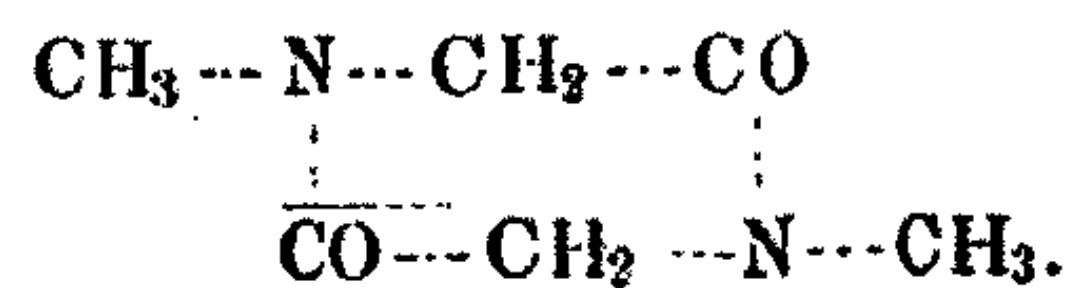
Die Mutterlauge dieser Verbindung bestand aus einer Lösung von Kaliumoxalat.

Um dem Einwande entgegenzutreten, die erhaltenen Oxydationsproducte entstünden vielleicht auch aus dem Sarkosin selbst, habe ich das letztere der gleichen Behandlung wie sein Anhydrid unterworfen.

Es stellte sich dabei heraus, dass unter Verbrauch einer sehr grossen Menge des Oxydationsmittels in diesem Falle fast ausschliesslich Kohlensäure, Salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet werden. Oxalsäure ist nur in Spuren vorhanden; dagegen wurde das Auftreten eines flüchtigen, eigenthümlich riechenden Zwischenproductes beobachtet, welches bei fortschreitender Oxydation wieder verschwindet.

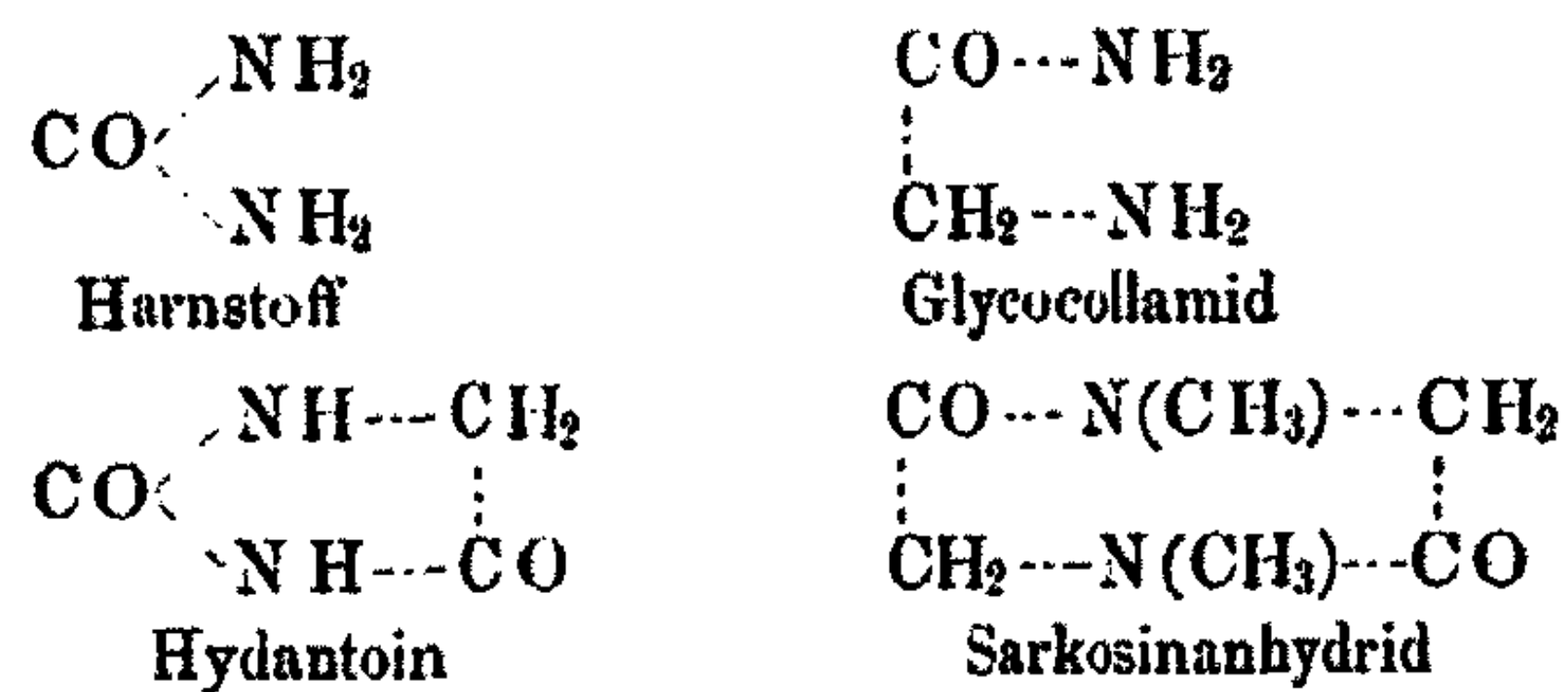
Wäre die Substanz, welche durch Erhitzen des Sarkosins gebildet wird, aus einem Molecül desselben unter Austritt von Wasser entstanden, so würden die Oxydationsproducte beider Körper ohne Zweifel identisch sein.

Die Ueberführung des Anhydrids in Dimethyloxamid und Oxalsäure beweist, dass in dem Molecül der fraglichen Verbindung zwei fest gebundene Methylaminradicale enthalten sind, welche in Vereinigung mit zwei Glycolylgruppen einen Complex bilden, der durch das Schema ausgedrückt werden kann:



Die Umklammerung der einen Glycolylgruppe soll andeuten, wie man sich den Angriff durch die Oxydation zu denken hat.

Die vorliegende Verbindung leitet sich also in ähnlicher Weise von dem Amidoacetamid, dem Amid des Glycocolls, ab, wie die Hydantoine vom Harnstoff. Die Nebeneinanderstellung der beiderseitigen Formeln mag diesen Vergleich anschaulich machen:



Freiburg i/B., Januar 1884, Laboratorium des Prof. Baumann.

79. J. Mauthner: Zur Kenntniss des Cystins.

[Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.]

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich vor nahezu zwei Jahren durch die Liberalität der Herren Prof. Albert und Prof. v. Dittel in den Besitz von Cystin gelangt war, habe ich alsbald nach der Veröffentlichung meiner ersten Notiz über sein Drehungsvermögen¹⁾ Versuche darüber anzustellen begonnen, ob es nicht gelänge, durch Spaltung desselben ein Derivat zu erhalten, das entweder noch den Stickstoff oder noch den Schwefel des Cystins enthält. Dabei hat sich ergeben, dass man in der Einwirkung von Wasser bei 140—150° C. ein Mittel besitzt, das Cystin leicht und vollständig, wenn auch nicht glatt, unter Bildung einer schwefelhaltigen Säure zu zerlegen. Durch zahlreiche und lange Pausen unterbrochen, ist das Studium dieser Zersetzung noch lange nicht abgeschlossen; wenn ich dennoch jetzt Einiges über die erhaltenen Resultate mittheile, so geschieht dies, weil ich die Versuche über Spaltungen des Cystins vorläufig ganz sistiren will, um nicht mit den Arbeiten von Herrn Baumann zu collidiren, der im letzten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie VIII, 196 neue Mittheilungen über den genannten Körper in Aussicht stellt, und um die Versuche erst nach der erfolgten Publikation des Herrn Baumann wieder aufzunehmen.

Das von mir verwendete Cystin stammte aus Concrementen und wurde sorgfältig gereinigt.²⁾ Es wurde in dem feinvertheilten Zustande, in dem ich es dabei erhalten hatte, in der Menge von je 1 g mit ungefähr 30 ccm Wasser in Röhren eingeschlossen und durch mehrere Stunden der Temperatur von 140—150° C. ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigt sich, dass das Cystin verschwunden ist, an seiner Stelle findet sich ein ganz geringer brauner Bodensatz. Die Flüssigkeit hat dabei eine gelbbraune Farbe angenommen, und auf ihrer Oberfläche schwimmen ganz kleine Oeltröpfchen. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck, und unter Auftreten eines intensiven Geruches nach Schwefelwasserstoff und nach Mercaptan. Die Flüssigkeit reagirt entweder neutral oder schwach alkalisch. Ueberschreitet man die angegebene Temperatur wesentlich, so tritt dunklere Färbung der Flüssigkeit, stärker alkalische Reaktion und eine etwas reichlichere Menge der genannten Oeltröpfchen auf.

¹⁾ Monatshefte für Chemie III, 346.²⁾ Zeitschrift für physiol. Chemie VII, 222.

Die bei einem der Versuche mittelst der Quecksilberpumpe gewonnenen Gase¹⁾ bestanden lediglich aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und zwar in folgendem Verhältnisse:

CO ₂	62.79 pCt.
SH ₂	37.21 „

Brennbares kohlenstoffhaltiges Gas war, wie die eudiometrische Analyse lehrte, auch nicht in Spuren vorhanden.

Der Stickstoff des Cystins wird bei der in Rede stehenden Zersetzung in der Form von Ammoniak abgespalten. Methylamin bildet sich hier ebensowenig, wie bei der Zersetzung mit Aetzbaryt (Hoppe-Seyler²⁾). In einem Versuche wurde (nach dem Ansäuern des Röhreninhaltes und Ausschütteln mit Aether) die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Kalilauge destillirt, und das gewonnene Platindoppelsalz durch langsames Abdunsten in drei Fraktionen abgeschieden. Diese gaben 43.46, 43.86 und 43.90 pCt. Platin, während Ammoniumplatinchlorid 43.84 pCt. erfordert.³⁾

Das erwähnte, intensiv nach Mercaptan riechende Oel trat immer nur in so geringer Menge auf, dass ich vorläufig Genaueres darüber nicht angeben kann. Durch längeres Erhitzen konnte es, da es mit Wasserdampf flüchtig ist, leicht aus der Flüssigkeit entfernt werden.

Die Eingangs erwähnte schwefelhaltige Säure wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether, in den sie nur schwer übergeht, gewonnen. Die ersten Aetherportionen hinterlassen die Säure noch ziemlich verunreinigt, der nach dem Abdestilliren der späteren Aetherportionen zurückbleibende Syrup erstarrt nach dem Erkalten zu Nadeln. Die Ausbeute ist auch bei oft wiederholtem Ausschütteln nur gering.

Durch Aufnehmen des Aetherrückstandes mit Wasser, wobei etwas braunes Harz zurückbleibt, mehrstündiges Erwärmen des Filtrates mit feuchtem Baryumcarbonat und Behandeln mit sorgfältigst gereinigter Thierkohle, wurde eine farblose Lösung des Barytsalzes erhalten. Eine Ablenkung der Polarisationsebene durch dieses Salz konnte nicht mit Sicherheit constatirt werden. Vielleicht waren dazu nur die mir zu Gebote stehenden Mengen zu gering.

Die Lösung des Barytsalzes schwärzt alkalische Bleilösung beim Erwärmen sehr intensiv, sie entwickelt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und giebt reichliche Niederschläge mit Silber-, Quecksilber-, Wismuth- und Bleilösungen. In krystallisirtem Zustande war das Barytsalz nicht zu gewinnen: beim

¹⁾ Das Rohr war vor dem Zuschmelzen luftleer gepumpt worden.

²⁾ Zeitschrift für physiol. Chemie V, 330.

³⁾ Pt = 194.34.

Eindampfen bleibt ein homogener Firniss zurück. Das Zinksalz verhält sich in gleicher Weise.

Zur Analyse wurde das Silbersalz gewählt, welches auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Baryumverbindung als hellgelber, flockiger, in Salpetersäure sowie in Ammoniak löslicher Niederschlag erhalten wird. Dieser Niederschlag, der, wie sich bei der Analyse zeigte, ein basisches Salz repräsentirt, wurde abgesaugt, mit Wasser, in dem er nur spurenweise löslich ist, sorgfältig gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen gaben die folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für	
					$C_6H_7Ag_3S_2O_4$	$C_6H_5Ag_3S_2O_4$
C	—	—	13.58	—	13.56	13.61 pCt.
H	—	—	2.29	—	1.32	0.95 „
Ag	60.43	60.62	61.37	61.28	61.01	61.25 „
S	—	11.27	—	—	12.05	12.09 „

Das Material für die Analysen I. bis III. stammt von einer Darstellung, wobei 5 g Cystin in 5 Röhren zerlegt und hierauf die Flüssigkeiten vereinigt wurden. Für die Analyse IV. wurde bei einer anderen Darstellung 1 g Cystin verarbeitet.

Mit den Ergebnissen der Analyse lassen sich die beiden Formeln $C_6H_7Ag_3S_2O_4$ und $C_6H_5Ag_3S_2O_4$ in Einklang bringen, der freien Säure käme demnach die Formel $C_6H_{10}S_2O_4$ oder $C_6H_8S_2O_4$ zu. Unter Zugrundelegung der durch die neuen Analysen von E. Külz¹⁾ wahrscheinlich gemachten Formel $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ für das Cystin kann man sich die Bildung einer Säure von einer der obigen Formeln nur mit der Annahme erklären, dass gleichzeitig mit der Abspaltung von Ammoniak auch eine Reduktion stattfindet. Zu einer solchen ist durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff reichlich Gelegenheit geboten. Ich möchte die weitere Discussion über diesen Punkt sowie dasjenige, was sich an Vermuthungen über die Constitution der Säure etwa sagen liesse, so lange verschieben, bis ich nach Wiederaufnahme der Arbeit eine der obigen Formeln durch neue Versuche zu stützen in der Lage bin. Das Hauptinteresse der vorliegenden Mittheilungen dürfte vielleicht darin liegen, dass aus dem Cystin überhaupt eine schwefelhaltige Säure gewonnen werden kann, die, was ich für sehr wohl möglich halte, zu dem noch unbekanntem schwefelhaltigen Körper des Harnes vielleicht in Beziehung steht.

¹⁾ Zeitschrift für Biologie XX, 1.

80. M. Fremery: Ueber Arsenwolframsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, dass Phosphorsäure und Arsensäure mit Molybdänsäure und Wolframsäure zu komplexen Säuren zusammentreten. Von der Arsenwolframsäure speciell stellte W. Gibbs ¹⁾ ein Kaliumsalz dar, durch Eindampfen einer, mit überschüssigem arsensaurem Kali KH_2AsO_3 versetzten Lösung von saurem wolframsaurem Kali $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ als weissen unlöslichen Niederschlag. In ähnlicher Weise erhielt er ein Ammonsalz $6\text{WO}_3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ und ein Silbersalz $16\text{WO}_3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Ag}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$, beide als weisse Niederschläge.

Da ich mich eingehender mit der Untersuchung der Arsenwolframsäure zu befassen gedachte, erschien es mir wünschenswerth, von der Säure selbst auszugehen. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen gelang mir die Darstellung durch Zerlegen von wolframsaurem Baryt, BaWO_4 , welcher in einer wässrigen Lösung von Arsensäure suspendirt ist, mittelst der erforderlichen Menge Schwefelsäure, bei längerem Digeriren auf dem Wasserbad. Aus der dabei resultirenden goldgelben Lösung scheiden sich nach starker Concentration im Vacuum neben Schwefelsäure Krystalle in Form gestreckter sechsseitiger Tafeln aus. Diese Krystalle sind luftbeständig und verwittern selbst neben concentrirter Schwefelsäure nicht. Das specifische Gewicht der reinen gesättigten Lösung beträgt bei 16° 3.279, ist also aussergewöhnlich hoch. Eine genaue Analyse der Säure selbst lässt sich erst nach vielfachem Umkrystallisiren ausführen, da die Mutterlauge nur schwierig von den dünnen Krystallblättchen zu trennen ist.

Die Darstellung von Salzen durch Zusatz von Carbonaten zur wässrigen Lösung der Säure gelang nicht; die Säure wird dadurch in ihre Componenten zerlegt.

Verfasser stellte sich eine Reihe ausgezeichnet krystallisirender Salze dar, durch Zusatz von Nitraten zur wässrigen Lösung der Säure, Einengen auf dem Wasserbad und langsames Erkaltenlassen.

Kalium, Natrium, Ammonium, Kupfer, Kobalt und Nickel liefern auf diese Weise gut krystallisirende Salze, wohingegen das Baryumsalz mikrokrystallinisch ist und Silbernitrat aus der wässrigen Lösung der Säure einen braunen Niederschlag fällt.

¹⁾ Proceedings of the American Academy 15, 1: 16, 109.

Die Analyse des mehrfach umkrystallisirten gelben Ammonsalzes ergab:

WO ₃	86.77 =	19.04
As ₂ O ₅	4.52 =	1
(NH ₄) ₂ O	3.08 =	3.02
H ₂ O	6.35 =	17.96
	100.72	

Die Analyse des grünen, dreimal umkrystallisirten Kaliumsalmes ergab:

WO ₃	84.82 =	19.13
As ₂ O ₅	4.39 =	1
K ₂ O	5.54 =	3.08
H ₂ O	5.36 =	15.6
	100.11	

Aus beiden Analysen ist ersichtlich, dass die Basicität der Säure lediglich von der Arsensäure abhängt, welche in beiden Salzen gesättigt ist. Dass bei dem Kaliumsalmes die Wasserbestimmung kein befriedigendes Resultat ergeben, mag seinen Grund darin haben, dass das Salz an der Luft sehr rasch verwittert. Beide Analysen giebt Verfasser mit Vorbehalt, da eine scharfe Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Neben der eben besprochenen gelang es dem Verfasser noch eine zweite Arsenwolframsäure zu erhalten, welche sich sowohl durch Krystallform, als auch durch das specifische Gewicht der gesättigten Lösung — dasselbe beträgt bei 16° 2.241 — von der zuerst erwähnten unterscheidet.

Verfasser beschäftigt sich seit Ostern 1883 mit diesen beiden complexen Säuren und wird seiner Zeit Ausführliches darüber berichten.

Berlin. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

81. B. Rathke: Ueber Verbindungen des Schwefelharnstoffs.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt von Hrn. A. Pinnor.)

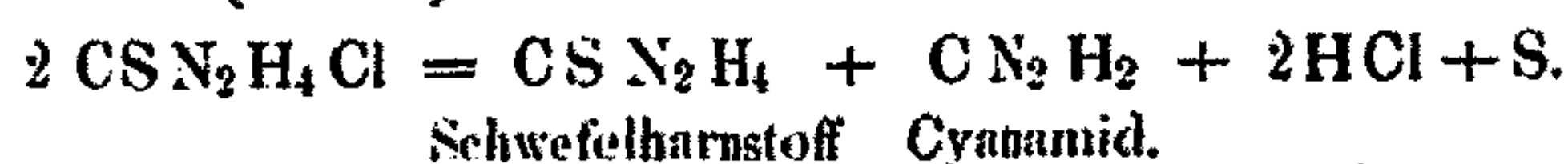
Den Gegenstand dieser Mittheilung bilden einige Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit unorganischen Salzen, welche deshalb ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen, weil von ihnen sich zeigen lässt, dass sie dies Salz nicht mehr als solches enthalten, dass vielmehr das Metall in den Harnstoff eingetreten und dieser sodann mit der Säure verbunden ist. So ist z. B. die Verbindung mit einem Molekül Kupferchlorür $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ zu betrachten als $\text{CSN}_2\text{H}_3\text{Cu, HCl}$. Man darf annehmen, dass in gleicher Weise die sämmtlichen Körper constituirt sind, welche der Schwefelharnstoff, ja

vermuthlich auch die, welche viele andere Substanzen durch Verbindung mit Metallsalzen erzeugen und welche man zunächst für einfache Molekular-Verbindungen der beiden Componenten halten möchte. In Rücksicht auf diese allgemeiner Bedeutung habe ich geglaubt an die Untersuchung etwas mehr Mühe wenden zu sollen, als blosse »Doppelsalze« und verwandte Dinge sonst zu verdienen scheinen.

Schon vor längerer Zeit bemerke ich gelegentlich,¹⁾ dass eine Lösung von Schwefelharnstoff mit Kupferchlorid versetzt einen farblosen krystallinischen Niederschlag fallen lässt, aus welchem sodann weiter ein lösliches und gut krystallisirendes Salz gewonnen wurde, das trotz seines Kupfergehalts ebenfalls vollkommen farblos ist. Eine vorläufige Untersuchung, welche Herr Herbst auf meine Veranlassung vornahm, ergab, dass Kupfer und Chlor zu gleichen Atomen vorhanden sind; doch kam dieselbe damals nicht zum Abschluss und es blieb unentschieden, ob das Salz einwerthiges Kupfer oder ob es die einwerthige Gruppe — Cu⁺...Cl enthält. — Inzwischen ist dann von Herrn Prätorius-Seidler²⁾ ein ähnliches Salz aus Schwefelharnstoff und Kupfervitriol dargestellt worden, welchem er die Zusammensetzung $2 \text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuSO}_4$ ertheilt; diese Formel ist aber ganz unrichtig.

Als ich die Untersuchung neuerdings wieder aufnahm, ergab sich sogleich, dass in allen diesen farblosen Salzen das Kupfer einwerthig fungirt. Zersetzt man sie nämlich durch Ammoniak in der Kochhitze, so fällt Kupfersulfür Cu_2S nieder. (Der Rest des Schwefels konnte dann im Filtrat durch ammoniakalische Silberlösung als Schwefelsilber gefällt und gewogen werden.)

Versetzt man eine Lösung von Schwefelharnstoff in der Kälte mit Kupferchlorid, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und nimmt einen etwaigen Ueberschuss des Reagens wieder durch ein wenig Schwefelharnstoff fort, so hat man einen weissen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ in einer farblichen sehr sauren Flüssigkeit. Diese enthält die schon von Claus³⁾ beschriebene Verbindung von 1 Mol. Schwefelharnstoff mit 1 Atom Chlor, welches letztere in unserem Fall von dem Kupferchlorid abgegeben worden ist, indem dieses sich in das Chlorür verwandelte. Wird die abfiltrirte Flüssigkeit gekocht, so fällt eine reichliche Menge Schwefel nieder, indem die genannte Verbindung nach folgender Gleichung zersetzt wird (Claus):



¹⁾ Diese Berichte XIV, 1780.

²⁾ Journ. pr. Ch. 21, S. 146.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 139.

Die gleiche Zersetzung vollzieht sich allmählich auch in der Kälte; sofort aber, (was Claus nicht angiebt), wenn mit Ammoniak oder auch mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Natron etc. neutralisirt wird.

Ganz entsprechend verhält sich schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht eine schwerlösliche Verbindung von Schwefelharnstoff mit schwefelsaurem Kupferoxydul und eine Flüssigkeit von ganz ähnlichem Verhalten, wie die obige, in welcher daher eine Verbindung $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4$ anzunehmen ist — das schwefelsaure Salz einer Basis, welche nur in ihren Salzen mässig beständig ist, in Freiheit gesetzt aber sogleich unter Schwefel-Abscheidung zerfällt. Die Claus'sche Chlorverbindung ist das Chlorhydrat derselben.

Kupferchlorür geht mit dem Schwefelharnstoff drei verschiedene Verbindungen ein, welche auf ein Molecül CuCl ein, zwei und drei Moleküle des letzteren enthalten. Die erste von ihnen ist unlöslich, die letztere löslich, die mittlere aber wird durch Wasser in die beiden andern gespalten. Statt des Kupferchlorids kann zu ihrer Darstellung auch, und sogar besser, das Chlorür dienen. — Bei der Analyse wurde stets so verfahren, dass das Salz durch Kochen mit verdünntem Ammoniak zerlegt wurde, wobei das Kupfer als Sulfür niederfiel; ich habe dasselbe wiederholt analysirt.



Der Rest des Schwefelharnstoffs wurde dann im Filtrat durch ammoniakalische Silberlösung zersetzt, das Schwefelsilber auf einem gewogenen Filter gesammelt und durch sorgfältiges Waschen mit Ammoniak von Chlorsilber, darauf durch sehr verdünnte Salpetersäure von Cyanamidsilber befreit. Ich bezeichne den Schwefel, welcher als Cu_2S niederfiel, als S_α , den in Gestalt von Ag_2S ausgeschiedenen als S_β . Ersterer wurde meist ein wenig zu hoch, letzterer um eben so viel zu niedrig gefunden, weil das Kupferoxydulsalz, obgleich es an sich keine Neigung hat, sich zu oxydiren, doch nach Zusatz von Ammoniak, ehe noch die Umsetzung sich vollenden konnte, ein wenig Sauerstoff aus der Luft anzog, wie die vorübergehend bläuliche Färbung der Flüssigkeit verrieth; es wurde dann natürlich ein kleiner Theil des Kupfers als Sulfid ausgeschieden, statt als Sulfür.

$3 \text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$. Dieses Salz kann auf verschiedene Weise erhalten werden.

1. Man fügt zu einer kochenden Lösung von Schwefelharnstoff tropfenweise eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid, so lange als der entstehende Niederschlag noch schnell wieder verschwindet, kocht noch einige Zeit, filtrirt von reichlich ausgeschiedenem Schwefel und stellt zur Krystallisation hin.

2. Man digerirt Kupferchlorür mit soviel Schwefelharnstoff, als zu seiner Lösung erforderlich ist.

3. Man übergiesst Kupferblechstücke mit Schwefelharnstofflösung, erwärmt und fügt von Zeit zu Zeit etwas Chlorwasserstoffsäure zu. Das Kupfer löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. — Ein etwaiger Ueberschuss des Harnstoffs bleibt in der Mutterlauge, da er wesentlich leichter löslich ist als das Salz. Dieses muss noch einmal aus warmem Wasser unkrystallisirt werden, und zwar in ziemlich verdünnter Lösung, um eine etwaige Beimischung des durch das Wasser zerlegbaren Salzes $2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ zu zerstören. — Die Verbindung wird leicht in grossen Krystallen des quadratischen Systems erhalten, welche vollkommen farblos sind und besonders unter ihrer Lösung ein starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. Sie enthalten kein Krystallwasser. Ihre Lösung reagirt bemerkenswerther Weise deutlich alkalisch.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Cu	19.37	—	19.98	20.02	—	pCt.
S _α	4.90	4.98	—	29.00	—	»
S _β	24.49	—	23.10		—	»
Cl	10.83	—	10.83	—	—	»
C	11.03	—	—	—	11.06	»
H	3.67	—	—	—	4.01	»
N	25.71	—	—	—	—	»

(1) S_α als Cu₂S gefällt, als BaSO₄ gewogen.

(2) Analysirt, wie oben angegeben.

(3) Mit kohlen-saurem Natron und chlorsaurem Kali im Glasrohr geschmolzen.

(4) Mit chromsaurem Blei verbrannt.

Die kalt gesättigte Lösung dieser Verbindung giebt mit Chlorwasserstoffsäure und allen löslichen Chloriden, z. B. mit KCl, BaCl₂, CuCl₂ reichliche krystallinische Niederschläge, oder nach Erkalten der heiss gemischten Lösungen reichliche Krystallisationen. Ich hielt dieselben Anfangs für Doppelsalze; als sie indess nach blossem Abpressen untersucht wurden, erwiesen sie sich als das ursprüngliche Salz, dem nur Spuren des zugeführten Reagens anhafteten. In der vermeintlichen Chlorwasserstoffverbindung wurde z. B. 11.19 Chlor gefunden (statt 10.83). — Zink fällt aus der angesäuerten Lösung metallisches Kupfer in glänzenden Flittern. — Ammoniak, Natronlauge, kohlen-saures Natron erzeugen weisse oder weissliche Niederschläge, die sich in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen schwärzen, indem sie sich in Kupfersulfür verwandeln. — Gegen

Schwefelwasserstoff ist das Salz zwar nicht, wie ich früher¹⁾ angegeben, vollkommen beständig, aber doch ausserordentlich widerstandsfähig, zumal bei Gegenwart von unverbundenem Schwefelharnstoff; selbst in sehr verdünnter kochender Lösung gelingt es daher kaum, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ganz zu beseitigen.

$\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Giesst man zu einer kalten verdünnten Lösung von Schwefelharnstoff so viel Kupferchlorid, dass die Flüssigkeit bläulich gefärbt erscheint, so entsteht ein weisser sehr voluminöser, aus mikroskopischen Nadelchen oder vielmehr Fasern bestehender Niederschlag. Man muss denselben nach tüchtigem Durchschütteln sogleich auf ein Filter werfen und mittelst der Saugpumpe auswaschen, weil sich ihm sonst Schwefel beimischen würde, der aus der Mutterlauge bald sich auszuschcheiden beginnt in Folge der oben besprochenen Zersetzung des Harnstoffchlorids. Es ist zweckmässig, dem Waschwasser eine Spur Chlorwasserstoff zuzufügen, weil die Substanz sich sonst durch etwas Schwefelkupfer grau färbt. — Dieselbe Verbindung kann man auch aus Kupferchlorür erhalten, indem man dieses (unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure) mit einer geeigneten Menge Schwefelharnstoff digerirt, so dass dieser ausreicht, um noch einen Theil in Gestalt der vorigen Verbindung in Lösung zu bringen. — Der Körper ist ganz unlöslich in Wasser. Lufttrocken enthält er noch ein halbes Molekül Wasser, das er im Exsiccator nur langsam und unvollständig entlässt, indem gleichzeitig die vorher rein weisse Farbe einen Stich ins Graublau annimmt. Die Substanz wurde daher lufttrocken analysirt. Es wurde gefunden: 34.43 Kupfer und 8.12 S_β , 34.51 Kupfer und 18.76 Chlor. Berechnet 34.45 Kupfer, 8.71 S_α und ebensoviel S_β , 19.27 Chlor.

$2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$. Entsteht durch Verunreinigung der beiden vorigen und wird durch Wasser wieder in dieselben zerlegt. Man erhält es (immer nur in geringer Menge), wenn man eine in der Kälte fast gesättigte Lösung des ersten Salzes mit dem zweiten kocht und kochend filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich Drusen glänzender platter Nadeln aus, welche nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden dürfen. In dem lufttrockenen Salz wurde gefunden 25.19 Kupfer, 17.92 S_β , 13.99 Chlor; berechnet 25.25 Kupfer, 19.15 S_β , 14.12 Chlor.

Schwefelsäure-Salze. Versetzt man eine Lösung von Schwefelharnstoff mit überschüssigem Kupfervitriol, so scheidet sich ein farbloses oder gelbliches zähes Oel aus, welches nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit an der Luft allmählich krystallinisch erstarrt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1780.

Ich habe dieses Salz nicht untersucht, sondern nur ein kupferärmeres, welches man am leichtesten rein erhält, wenn man das vorige nach Entfernung der Mutterlauge in warmer Lösung von Schwefelharnstoff auflöst und die beim Erkalten anschliessenden Nadeln aus heissem Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich.

Man kann auch zu einer kalten Schwefelharnstofflösung Kupfervitriol hinzutröpfeln, so lange als die entstehende Trübung noch schnell wieder verschwindet; nach einiger Zeit erfüllt sich die farblose Flüssigkeit mit seidenglänzenden platten Nadeln, die bald von ihr getrennt werden müssen, damit sich ihnen nicht Schwefel beimischt. In dieser Weise hat Prätorius-Seidler die Verbindung dargestellt, der er auf Grund einer Kupfer- und einer Stickstoff-Bestimmung die Formel $2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuSO}_4$ ertheilt. Man kann dieselbe endlich aus dem löslichen Chlorwasserstoffsalt erhalten, indem man seine Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; nach einiger Zeit scheidet es sich in den charakteristischen schmalen glänzenden Blättchen aus.

Die Analysen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei den Chlorverbindungen. Sie führen mit Nothwendigkeit zu der Formel $2\frac{1}{2}\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{Cu}\frac{\text{SO}_4}{2} + \text{H}_2\text{O}$ (für das lufttrockene Salz), wengleich die aus dieser berechneten Werthe von den gefundenen und unter sich befriedigend übereinstimmenden Zahlen nicht ganz unerheblich abweichen. — Das Krystallwasser entweicht bei mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure und wurde so in Probe (3) bestimmt; ein Trocknen bei 100° verträgt die Substanz nicht.

	Berechnet	Gefunden				
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Cu	19.83	19.50	19.82	19.36	19.67	pCt.
SO ₄	15.03	15.53	—	—		
S _α	5.01	—	5.39	—	29.02S	}
S _β	20.04	—	19.02	18.80		
H ₂ O	5.64	—	—	5.11		

(4) war im Verbrennungsrohr mit kohlensaurem Natron und chloresurem Kali geschmolzen, Kupfer durch Schwefelwasserstoff, dann Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurde so für den gesammten Schwefel (des Harnstoffs und des Kupfersulfats) 29.02 gefunden; berechnet 30.06.

(1) und (2) waren aus Schwefelharnstoff und Kupfervitriol erhalten, (3) und (4) aus der Kupferchlorürverbindung des Schwefelharnstoffs durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

[Prätorius-Seidler fand 20.61 Kupfer und 17.75 Stickstoff. Er giebt nicht an, ob das Salz über Schwefelsäure entwässert war; für

das wasserfreie Salz berechnet sich 21.01 Kupfer und 23.24 Stickstoff, für das wasserhaltige 21.93 Stickstoff. Vermuthlich war zu beiden Analysen Salz von verschiedenen Darstellungen verwendet und das, welches zur Stickstoffbestimmung diente, stark mit dem oben erwähnten kupferreicheren Salze verunreinigt. Nach meinen Erfahrungen kann das sehr leicht geschehen und konnte um so eher übersehen werden, als Prätorius die Existenz eines solchen kupferreicheren Salzes unbekannt war.]

Auch salpetersaures Kupferoxyd giebt mit Schwefelharnstoff eine ähnliche Verbindung in schwerlöslichen, farblosen Krystallen, welche im trocknen Zustande vollkommen haltbar ist, beim Versuch sie umzukrystallisiren aber eine theilweise Zersetzung erleidet, indem die Flüssigkeit sich allmählich blau färbt und Schwefel abscheidet. Es ist daher anscheinend schwierig, die Substanz von einer Beimischung des ebenfalls schwer löslichen, salpetersauren Schwefelharnstoffs zu befreien. Eine Analyse gab demgemäss ein unbefriedigendes Resultat; es wurde das Verhältniss $\text{Cu}:\text{S}_\beta = 1:3.3$ gefunden, und da $\text{Cu}:\text{S}_\alpha = 1:0.5$, so kommen demnach auf 1 Atom Kupfer 3.8 Moleküle Schwefelharnstoff. Ich habe mich mit dieser Verbindung nicht weiter befasst.

Auch Verbindungen von Schwefelharnstoff mit kohlensaurem Kupferoxydul habe ich dargestellt. Aus der Lösung des früher beschriebenen Kupferchlorürsalzes fällt kohlensaures Natron einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, beim Kochen sofort dunkel färbt durch Bildung von Schwefelkupfer. Die Fällung ist fast vollständig, das Filtrat enthält nur noch sehr wenig Kupfer. Dagegen wurde ein lösliches, saures, kohlensaures Salz erhalten, als frisch gefälltes Kupferoxydul mit Schwefelharnstofflösung übergossen und Kohlensäure eingeleitet wurde. Die abgegossene Lösung enthielt eine so reichliche Menge der neuen Verbindung, dass sie, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem Brei von weissen Nadelchen des Chlorwasserstoffsalzes gestand. Einige Tage sich selbst überlassen, schied sie grosse Mengen von Schwefelkupfer ab. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man metallisches Kupfer mit der Lösung des Harnstoffs benetzt, der Einwirkung der Luft überlässt, welche Sauerstoff und Kohlensäure hergiebt. Das Metall bedeckt sich dann mit farblosen Nadelchen des Salzes (untermengt mit Schwefelkupfer), welche, wie auch die überstehende Flüssigkeit, durch Säuren unter starker Kohlensäureentwicklung zersetzt werden.

Es scheint mir nun kaum ein Zweifel darüber möglich, dass alle diese Salze nicht als blosse molekulare Vereinigungen von Schwefelharnstoff mit Kupferoxydulsalzen anzusehen sind, sondern als Salze eines kupferhaltigen Schwefelharnstoffs, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wir kennen weder ein kohlen-saures noch ein salpetersaures Kupferoxydul, und möchte zumal das letztere wie für sich, so auch in wahren Molekularverbindungen schwerlich existenzfähig sein.

2. Die löslichen unter obigen Verbindungen reagiren deutlich alkalisch, welche Eigenschaft dem Schwefelharnstoff nicht zukommt. Nun kann allerdings eingewendet werden, dass die Kupferoxydulsalze vielleicht alkalisch reagiren würden, wenn es überhaupt möglich sein sollte, sie in Lösung zu bringen. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass die Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit den Salzen auch mehrerer anderer Schwermetalle stark alkalisch reagiren, so die mit Chlorsilber und selbst die mit dem für sich doch sauer reagirenden Quecksilberchlorid ¹⁾).

3. Wie bereits angegeben wurde, löst sich Kupfer beim Erwärmen mit einer Mischung von Schwefelharnstoff und Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, während es durch Salzsäure allein bekanntlich nicht angegriffen wird. Es deutet das mindestens auf eine starke Verwandtschaft des Harnstoffs zu dem zu bildenden Kupferchlorür hin, während die gewöhnlichen Doppelsalze und ihnen ähnliche Molekularverbindungen (zu denen ich aber z. B. die Doppelcyanide nicht rechne) bekanntlich in wässriger Lösung in ihre Componenten zu zerfallen pflegen, also offenbar nur durch eine sehr geringe Verwandtschaft zusammengehalten werden.

4. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure sowohl als in Ammoniak hat bekanntlich das Vermögen, Kohlenoxyd zu absorbiren. Die Lösung seiner Schwefelharnstoffverbindung hat diese Eigenschaft nicht; ein abgemessenes Volumen des Gases, 24 Stunden mit ihr in Berührung gelassen, verminderte sich nicht im Geringsten. Auch das scheint mir darauf hinzuweisen, dass hier das Kupferchlorür nicht wirklich mehr als solches vorhanden ist.

Es schien mir von Interesse, auch die phenylirten Schwefelharnstoffe in gleicher Richtung zu untersuchen. Als Monophenylschwefelharnstoff in kochendem Wasser gelöst mit einer Lösung von Kupferchlorid in verhältnissmässig geringer Menge versetzt wurde, trat starker Geruch nach Phenylsenföl auf und es schied sich ein gelbliches Oel ab, das beim Erkalten erstarrte. Es wurde durch

¹⁾ Es ist vielleicht, im Hinblick auf die Kupferverbindungen, nicht überflüssig ausdrücklich hervorzuheben, dass dieselbe in der That Quecksilberchlorid und nicht etwa das Chlorür enthält. Das Verhältniss Hg:Cl₂ wurde von Claus bestimmt; dass das Quecksilberchlorid hier kein Chlor abgibt, geht auch daraus hervor, dass seine Mischung mit Schwefelharnstoff beim Kochen keinen Schwefel abscheidet.

mehrmaliges Auskochen mit Wasser von unverändertem Harnstoff befreit und dann in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich körnige farblose Krystalle aus, anscheinend identisch mit den folgenden. — Monophenylschwefelharnstoff wurde in wässriger Lösung mit soviel Kupferchlorür gekocht, dass ihn dieses der Lösung gänzlich entzog, wobei es sein Aussehen änderte, ohne jedoch zu schmelzen. Das Produkt wurde dann mit kochendem Alkohol extrahirt; beim Erkalten schiessen kleine durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems an, vom Schmelzpunkt 143—145°. — Derselbe Körper wurde (mit dem Schmelzpunkt 144—145°) erhalten, als die oben beschriebene unlösliche Verbindung $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ mit Phenylschwefelharnstoff und Wasser gekocht und das Ungelöste aus Alkohol krystallisirt wurde. — Zur Analyse diente das Produkt der letzten Darstellung, weil dasselbe das bestkrystallisirte und anscheinend reinste war. Die Analyse wurde, nach Auflösen in Alkohol, in der gleichen Weise ausgeführt wie bei den Derivaten des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs. So wurde gefunden 10.42 Cu, 12.88 S_β. Für $3\text{CSN}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CuCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 10.40 Cu, 2.63 S_α, 13.14 S_β¹⁾. Die Substanz war exsiccator trocken angewandt worden. Eine Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht ausgeführt werden, weil der Körper bei 100° nur langsam an Gewicht verlor, während er sich zugleich mehr und mehr färbte.

Bei der zuletzt angegebenen Darstellung wird der mit dem Kupferchlorür verbundene Schwefelharnstoff durch Phenylschwefelharnstoff (theilweise) verdrängt. In der von der ausgeschiedenen Phenylverbindung abgegossenen wässrigen Flüssigkeit konnte in der That der gewöhnliche Schwefelharnstoff leicht nachgewiesen werden, zum Theil noch mit Kupferchlorür verbunden. Auch die lösliche Verbindung $3\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ vermag noch Kupferchlorür an den Phenylschwefelharnstoff abzugeben, denn als die gemeinschaftliche Lösung beider zur Trockne gedampft und mit Wasser extrahirt wurde, blieb die bei 145° schmelzende Phenylverbindung zurück, die dann in Alkohol gelöst und in den bekannten Kryställchen erhalten werden konnte. Umgekehrt kann aber auch in letzterer Verbindung der phenylirte Harnstoff durch den gewöhnlichen ersetzt werden, wenn man mit einer wässrigen Lösung desselben kocht. Es findet vollständige Auflösung statt, beim Erkalten krystallisirt freier Phenylschwefelharnstoff. — Digerirt man Phenylschwefelharnstoff mit einer reichlicheren Menge von Kupferchlorür, so entsteht eine andere Verbindung, welche mehr von dem letzteren enthält, in Wasser und Alkohol unlöslich ist und mit einer angemessenen Menge von CSN_2H_4 erwärmt einen Theil des

¹⁾ Fast die gleichen Zahlen, wenn statt 3 Molekülen Krystallwasser 1 Molekül Krystallalkohol angenommen wird.

Kupferchlorürs abgibt, um in die vorbeschriebene Verbindung sich zu verwandeln.

Diphenylschwefelharnstoff wird durch überschüssiges Kupferchlorür seiner alkoholischen Lösung gänzlich entzogen, wobei dieses stark aufschwillt. Wendet man mehr des Harnstoffs an, so wird die alkoholische Lösung stark kupferhaltig und hinterlässt beim Verdunsten ein Gemenge von mikroskopischen weissen Nadelchen und gelbgrünen kugeligen Massen.

Die phenylirten Schwefelharnstoffe verhalten sich also ganz wie der gewöhnliche; sie geben mit Kupferchlorür mindestens zwei Verbindungen, eine kupferreiche, welche unlöslich, und eine kupferärmere, welche in Alkohol löslich ist.

Den Kupferverbindungen sehr ähnlich sind die von Reynolds¹⁾ beschriebenen Verbindungen, welche Goldchlorid und Platinchlorid mit dem Schwefelharnstoff erzeugen, insofern beide Chloride dabei Chlor abgeben in gleicher Weise, wie es das Kupferchlorid thut, und dann als Chlorüre mit dem Harnstoff sich vereinigen. Aus der Beschreibung, welche Reynolds giebt, geht das nicht deutlich hervor und so sind auch die von ihm gegebenen Constitutionsformeln nicht recht ver-

ständlich. Er schreibt das Goldsalz $\text{Au} \begin{cases} \text{CSN}_2\text{H}_4 \\ \text{CSN}_2\text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{cases}$, Beilstein da-

gegen giebt ihm in seinem Lehrbuch die Formel $2\text{CSNH}_4 \cdot \text{AuCl}$, welche wohl ausdrücken soll, dass es das Gold als Chlorür enthält. Nach dem Folgenden kann darüber in der That kein Zweifel bestehen. Fügt man, wie Reynolds vorschreibt, zu einer etwas concentrirten Lösung von Schwefelharnstoff nur so lange Goldchlorid hinzu, als die entstehende Trübung noch schnell wieder verschwindet, so nimmt sie nicht (wie Reynolds angiebt) eine gelbe Farbe an, sondern bleibt vollkommen farblos und scheidet bald farblose Kryställchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser rein sind. Die Mutterlauge aber setzt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sofort Schwefel ab, durch Zersetzung des chlorirten Schwefelharnstoffs, gerade so wie es oben bei den Kupfersalzen beschrieben wurde. Das Goldsalz reagirt alkalisch. Eine Analyse hat Reynolds bereits ausgeführt; er fand 51.05 pCt. Gold und 16.66 pCt. Schwefel. Wichtig schien mir aber noch, das Verhältniss von Gold und Schwefel (S_α) in dem Niederschlage zu bestimmen, welcher bei Zersetzung des Salzes durch Ammoniak erhalten wird, oder die Menge des Schwefels (S_β), welcher dabei in das Filtrat geht. Ich erwartete $\text{Au}:S_\alpha:S_\beta = 1:1/2:3/2$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 255.

zu finden. Diese Erwartung wurde nun freilich nicht bestätigt, vielmehr fand ich das Verhältniss $1 : \frac{2}{3} : \frac{4}{3}$; es erklärt sich das daraus, dass der Niederschlag kein reines Schwefelgold ist. Als nämlich der durch Ammoniak erzeugte olivenfarbene, nach dem Trocknen gelbbraune Niederschlag im Tiegel erhitzt wurde, sublimirte an den Deckel ausser Schwefel noch eine gelbgraue Substanz, wie sie überhitzter Schwefelharnstoff liefert; auch konnte in einer besonders dargestellten Probe des Niederschlages nach sorgfältigem Auswaschen noch ein Stickstoffgehalt durch die Natriumprobe nachgewiesen werden.

100 Theile Substanz gaben 59.54 pCt. bei 100° getrockneten Niederschlag, welcher gegläht 51.05 pCt. Gold hinterliess; im Filtrat wurden durch ammoniakalische Silberlösung 11.04 pCt. Schwefel als Schwefelsilber gefällt. Nach obiger Formel berechnen sich 51.14 pCt. Gold und 16.68 pCt. Gesamtschwefel (Reynolds fand 16.66 pCt.). Wäre das Gold in der Verbindung dreiwertig, so müsste der Niederschlag Au_2S_3 63.66 wiegen und dürften im Filtrat nur noch 4.17 pCt. Schwefel gefunden werden. Aehnlich liegen die Dinge bei dem Platinsalz, für welches durch Analysen von Reynolds wie von Prätorius-Seidler die Zusammensetzung $2(\text{CSN}_2\text{H}_4)\text{PtHCl}_3$ festgestellt ist. In ihm fungirt das Metall offenbar zweiwertig. Nicht nur deutet darauf seine dunkle (trotz der mikroskopischen Beschaffenheit intensiv braunrothe) Färbung, sondern es folgt auch daraus, dass die überstehende, ganz farblose (also kein Platinchlorid enthaltende) Flüssigkeit beim Erwärmen reichlich Schwefel abscheidet. Metallchloride, welche sich ohne Chlorverlust mit dem Harnstoff verbinden, wie AgCl oder HgCl_2 , wirken niemals in dieser Weise, sie erzeugen beim Kochen höchstens eine geringe dunkle Trübung von Schwefelmetall.

Ich habe schliesslich noch für eine Anzahl von Metallsalzen geprüft, welche Reaktion auf Lackmuspapier ihre mit Schwefelharnstoff gemischte Lösung oder die aus dieser Mischung krystallisirenden Verbindungen zeigen. Es wurde keine Veränderung der neutralen oder sauren Reaktion bemerkt bei den Salzen von Baryum, Magnesium, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Eisenoxydul, Chrom. Dagegen reagierten die Mischungen mit Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid (sehr stark alkalisch), Chlorsilber, Silbernitrat, Cadmiumsulfat, Thalliumsulfat, Chlorblei alkalisch; ferner, wie bereits bemerkt, die Verbindungen mit Kupferoxydsalzen und Goldchlorür — also die Verbindungen derjenigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden und deren Sulfüre keine Sulfosäuren sind. Die einzige, aber auch sehr erklärliche Ausnahme von dieser immerhin merkwürdigen Regel macht das Wismuth; sein Chlorid giebt mit Schwefelharnstoff gemischt eine intensiv goldgelbe Lösung, welche beim Verdunsten gelbe krystallinische Körner absetzt. Diese färbten

befeuchtetes Lackmuspapier roth, jedenfalls deshalb weil sie wie alle Wismuthsalze an Wasser freie Säure abgeben, wie sie denn auch in Berührung mit solchem ihr Aussehen verändern und weisslich werden.

Ausgehend von der Meinung, dass in diesen Verbindungen Salze eines metallhaltigen Schwefelharnstoffs vorliegen, habe ich, indem ich das Metall durch Aethyl ersetzte, noch zu entscheiden gesucht, ob es an Stickstoff oder an Schwefel gebunden sei. Im ersteren Falle musste ein Salz des Aethylthioharnstoffs $CS \begin{cases} NH \cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$ entstehen, und es wäre damit ein entscheidender Beweis für jene Annahme gegeben. Aber freilich deutete die relative Widerstandsfähigkeit der Kupferverbindungen gegen Schwefelwasserstoff vielmehr darauf hin, dass das Metall an Schwefel gebunden sei (weil dann leicht verständlich wird, dass es wenig Neigung hat, ein Schwefelatom verlassend sich mit einem anderen Schwefelatom — dem des H_2S — zu verbinden). In solchem Falle musste die Verbindung von Schwefelharnstoff mit einem



Metallchlorid die Constitution haben $\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ C \cdots S \cdots M \\ \vdots \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$ und durch Behandlung



mit Jodäthyl in $\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ C \cdots S \cdots C_2H_5 \\ \vdots \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$ übergehen. So verhielt sich's in der

That. Letztere Verbindung aber entsteht bekanntlich auch durch Vereinigung von Schwefelharnstoff mit Jodäthyl, und so wurde es unmöglich, endgültig zu entscheiden, ob jene Interpretation richtig ist oder ob doch nur additionelle Verbindungen des Harnstoffs mit Metallsalzen vorliegen.

Die schwerlösliche Verbindung des Chlorsilbers mit Schwefelharnstoff von der Zusammensetzung $2CSN_2H_4, AgCl$ wurde mit Jodäthyl mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei die Krystalle zu einer gummösen Masse zusammensanken, von welcher der Ueberschuss des Jodäthyls abgegossen werden konnte. Der Vorgang ist folgender:



Durch Alkohol wird die letztere Verbindung ausgezogen, während die erstere in farblosen glänzenden Krystallittern zurückbleibt, die durch Wasser in Jodsilber und Schwefelharnstoff zerlegt werden. Diese krystallinische Substanz wurde nochmals mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wobei folgende Umsetzung stattfand:

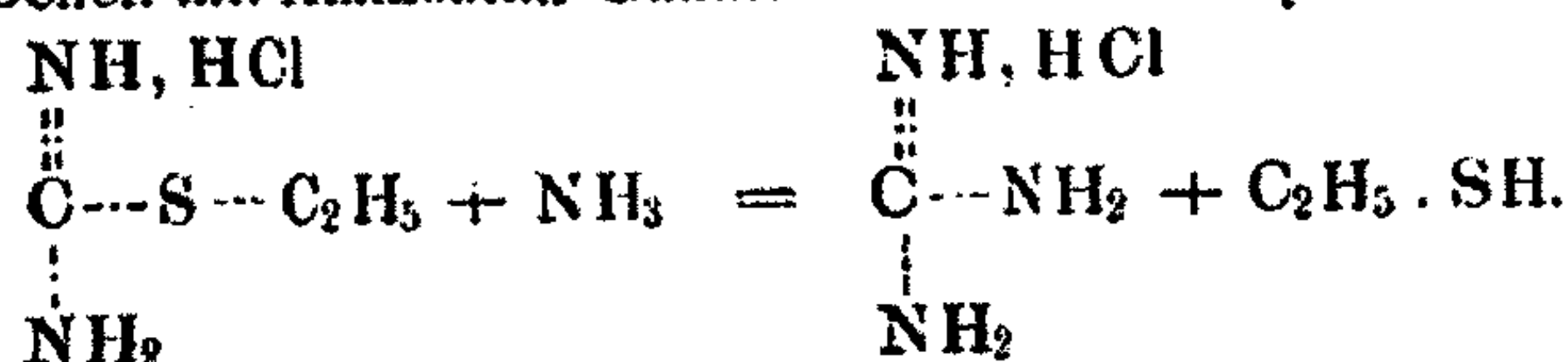


Auch hier bleiben beide Reaktionsprodukte zu einer gummiartigen geflossenen Masse vereinigt, welche nach längerer Zeit zuweilen krystallinisch erstarrt. In starkem Alkohol löst sie sich leicht und unverändert auf, erst durch Wasser wird sie unter Abscheidung von Jodsilber zerlegt. Einen ganz ähnlichen strahlig-krystallinischen Körper erhielt ich durch Erhitzen von Jodäthyl mit der Chlorbleiverbindung des Schwefelharnstoffs $2\text{CSN}_2\text{H}_4$, PbCl_2 .

Die in einer oder der anderen Weise erhaltenen wässerigen Auszüge zeigten nun ganz das Verhalten, wie es für die Salze der Basis

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ bereits bekannt ist¹⁾. Durch längeres Kochen mit Kali-

NH_2 lauge liefern sie Mercaptan, das nach Ansäuern der resultirenden Flüssigkeit in reichlicher Menge abdestillirt und in die Quecksilberlösung übergeführt wurde. Es mag hier noch die Beobachtung Platz finden, dass durch Kochen mit Ammoniak Guanidinsalz und Mercaptan erzeugt wird:



Neben dem Guanidinsalz tritt jedoch auch Ammoniak Salz auf. Ersteres wurde in das charakteristische Goldsalz verwandelt; dasselbe hinterliess beim Glühen 49.56 pCt. Gold (Ber. 49.28 pCt.).

Diese Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Marburg ausgeführt, in welchem Hr. Zincke mir gütigst Aufnahme gewährt hat.

82. H. Landolt: Ueber feste Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar vom Verfasser.)

Seitdem die Aktiengesellschaft für Kohlensäure-Industrie in Berlin (SW., Lindenstr. 20—21) flüssige Kohlensäure in eisernen Flaschen von 8 kg Inhalt in den Handel bringt, hält es leicht, die Substanz auch in ihrer festen schneeartigen Form in beliebig grossen Mengen sich zu verschaffen. Man braucht bloss eine solche cylindrische Flasche mit nach unten gekehrtem Ventil auf ein passendes Holzgestell zu lagern und an die seitliche kurze Ausströmungsröhre, welche mit 5 mm weiter Bohrung versehen ist, eine Auffangvorrichtung für den beim Ausspritzen entstehenden Schnee zu befestigen. Hierzu dient am zweckmässigsten

¹⁾ Vgl. Bernthsen und Klinger, diese Berichte XI, 493.

ein aus glattem wollenen Tuch hergestellter konischer Beutel von ungefähr 40 cm Länge, dessen weites Ende (17 cm) sich mit Hilfe einer eingenähten Schnur wie ein Tabaksbeutel durch Zusammenziehen schliessen lässt, und welcher an der spitzen Oeffnung eine festgebundene kurze Holzröhre besitzt, die über das erwähnte Ausströmungsstück der Flasche geschoben wird.¹⁾ Schraubt man das Ventil auf, so entweicht unter starkem Zischen vergasende Kohlensäure durch die Poren des Tuches, während die feste sich auf der Innenseite ansetzt und nach dem Oeffnen des Beutels herausgeschüttelt werden kann.

Der die Form von lockern weissen Brocken besitzende Kohlen säureschnee hält sich bekanntlich an der Luft einige Zeit, so dass damit verschiedene Versuche wie der des Gefrierens von Quecksilber u. s. w. angestellt werden können, aber immerhin ist ein Haufen von etwa einem Kubikdecimeter nach Verlauf einer halben Stunde grösstentheils verschwunden. Wenn man nun aber die lockere poröse Masse stark zusammenpresst, z. B. in einer cylindrischen Form, so lassen sich dichte harte Stücke erhalten, bei welchen keine Vergasung im Innern mehr stattfindet, sondern nur an der verhältnissmässig kleinen Oberfläche, und in diesem Zustande zeigt sich die Haltbarkeit der Substanz sehr bedeutend vermehrt.

Zur Anfertigung solcher festen Kohlen säurestücke habe ich starkwandige Formen aus hartem Holze benutzt, welche cylindrische Durchbohrungen von 41 und 25 mm Durchmesser nebst dazu passenden Stempeln besaßen. Die schneeartige Kohlensäure wurde portionenweise hereingebracht und nach dem Einsetzen des Stempels mit einem Hammer kräftig zusammengeschlagen; selbstverständlich liesse sich hierzu auch eine Presse benutzen. Behufs leichtern Herausstossens der comprimierten Masse ist es zweckmässig, die Formen schwach konisch zu machen.

Auf diese Weise hergestellte Kohlen säurecylinder besitzen das Aussehen von Schreibkreide und auch ungefähr die Härte derselben. Mit dem Messer lassen sie sich nicht durchschneiden, wohl aber kann man Stücke abspalten, wenn auf den Messerrücken ein Schlag geführt wird. An feuchter Luft rauchen die Cylinder durch Bildung von Wasserdampf und bedecken sich mit einem Anflug von Reif (vielleicht Kohlen säurehydrat); beim Aufbewahren in einem mit durchbohrtem Stopfen versehenen Glasgefäss entsteht an der Aussenseite des letztern

¹⁾ Solche Tuchbeutel, welche den sonst gebräuchlichen Blechbüchsen weit vorzuziehen sind, hat schon seit mindestens 15 Jahren der Mechaniker Bianchi in Paris den von ihm verfertigten Natterer'schen Pumpen beigegeben. Eine von der oben beschriebenen etwas abweichende Form ist in Pfandler's Lehrb. d. Physik u. Meteorologie, Bd. IIb, S. 251, abgebildet.

allmählig eine Eisschicht. Mit der Hand lassen sich die Stücke ohne Schaden locker anfassen.

Die Vergasung der comprimierten Kohlensäure findet verhältnissmässig sehr langsam statt, was sich leicht beobachten lässt, wenn man ein Stück in eine Flasche bringt und mittelst einer aufgesetzten Röhre das Gas durch Wasser leitet. An der Luft halten sich die Cylinder je nach ihrer Grösse mehrere Stunden. Ein solcher von 41 mm Durchmesser und 53 mm Höhe, entsprechend dem Volum von 70.9 ccm war nach 5 Stunden verschwunden; ein anderer von 25 mm Durchmesser und 26.8 mm Höhe = 13.16 ccm, welcher 15.63 g wog, brauchte zur Verflüchtigung 1 St. 40 Min., bei einem dritten ergab sich durch Wägung, dass er in einer Stunde 7.53 g an Gewicht verloren hatte. Je fester die Masse comprimirt wurde, desto länger erwies sich ihre Haltbarkeit. Zum Aufbewahren kann man die Cylinder erst mit dünnem Gummituch, dann mit Watte und Papier umhüllen.

Wird die lockere schneecartige Kohlensäure in der Holzform schwach mit Aether befeuchtet und hierauf comprimirt, so erhält man durchscheinende Stücke von geringerer Festigkeit, welche sich ebenfalls lange halten. Ein derartiger kleiner Cylinder von 25 mm Durchmesser und 20 mm Höhe war nach 1 St. 25 Min. verflüchtigt.

Ich habe schliesslich versucht, das Volumgewicht der gehämmerten Kohlensäure zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde ein Apparat, bestehend aus einer weithalsigen Flasche verbunden mit mehreren Kalilauge enthaltenden Absorptionsgefässen erst auf der Waage tarirt, dann ein frisch hergestellter Kohlensäurecylinder in die Flasche gebracht, und das Gewicht, welches auch während der theilweisen Vergasung sich nicht ändern konnte, genau bestimmt. Das Volum des Cylinders ergab sich durch Messung des Durchmessers und der Länge des aus der Form herausragenden Theiles des Stempels. Zwei Versuche lieferten folgende Zahlen:

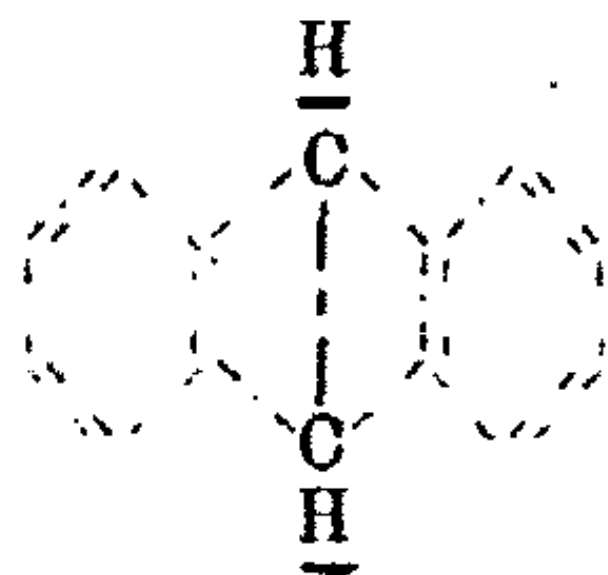
1. Ein Cylinder von 25.0 mm Durchmesser und 30.5 mm Länge, entsprechend 14.963 ccm, zeigte das Gewicht von 17.948 g. Hiernach wiegt 1 ccm feste Kohlensäure 1.199 g.

2. Ein Cylinder von 25.0 mm Durchmesser und 26.8 mm Länge, welcher somit das Volum von 13.159 ccm besass, wog 15.630 g. Daraus ergibt sich die Dichte zu 1.188.

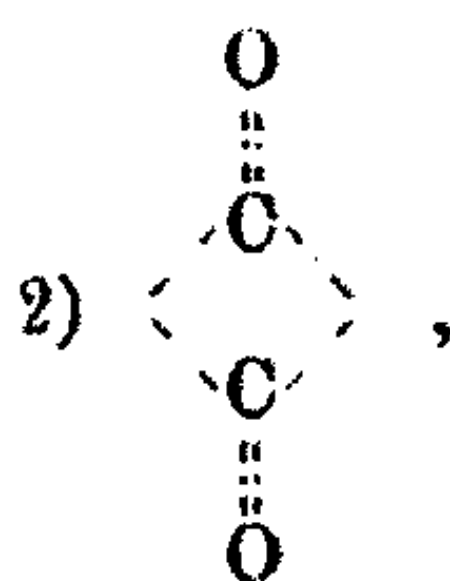
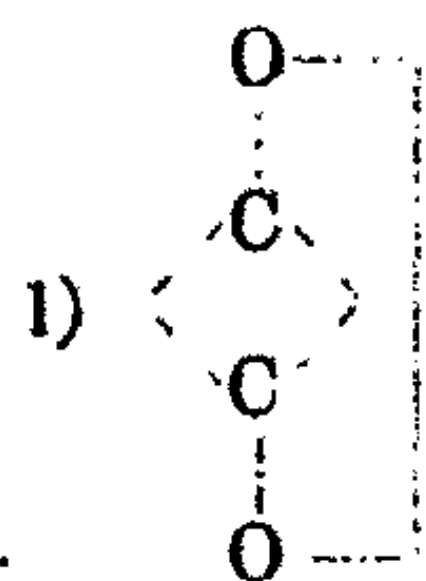
Das Volumgewicht ist also nahezu 1.2. Wirft man die comprimirt Kohlensäure in Wasser, so sinken grössere Stücke in der That sofort unter, während kleinere durch die sich entwickelnden Gasblasen gehoben werden und auf dem Wasser, ohne von demselben benetzt zu werden, schwimmen.

88. W. Panatovits: Eine neue Synthese des Anthrachinons.
(Eingegangen am 11. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass im Anthrachinon die zwei unterstrichenen H-Atome des Anthracens durch zwei O-Atome ersetzt sind.

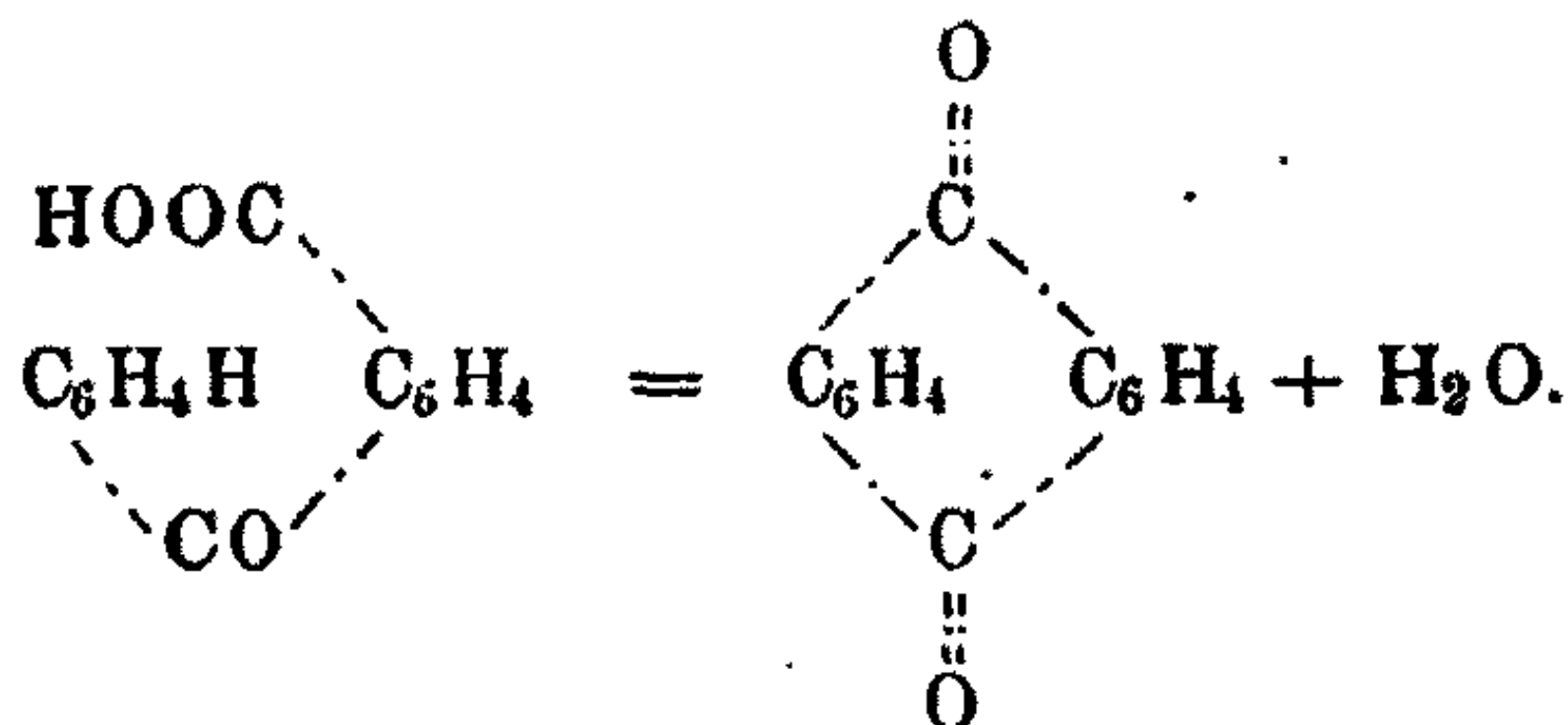


Es bleibt aber zu erforschen, ob diese Wasserstoffvertretung im Sinne der Formel 1),



oder in dem der Formel 2) im Anthrachinon statthat. Die zweite Formel erklärt das Anthrachinon für ein Diketon, und wirklich erinnert das Anthrachinon in seinem Verhalten vielfach an die Eigenschaften der Aldehyde. Namentlich aber sind es in ziemlicher Menge vorhandene Bildungsweisen des Anthrachinons, welche es sehr wahrscheinlich machen, dass das sogenannte Anthrachinon ein Diketon ist. Von diesen Bildungsweisen sind namentlich folgende von Wichtigkeit für die Constitution des Anthrachinons:

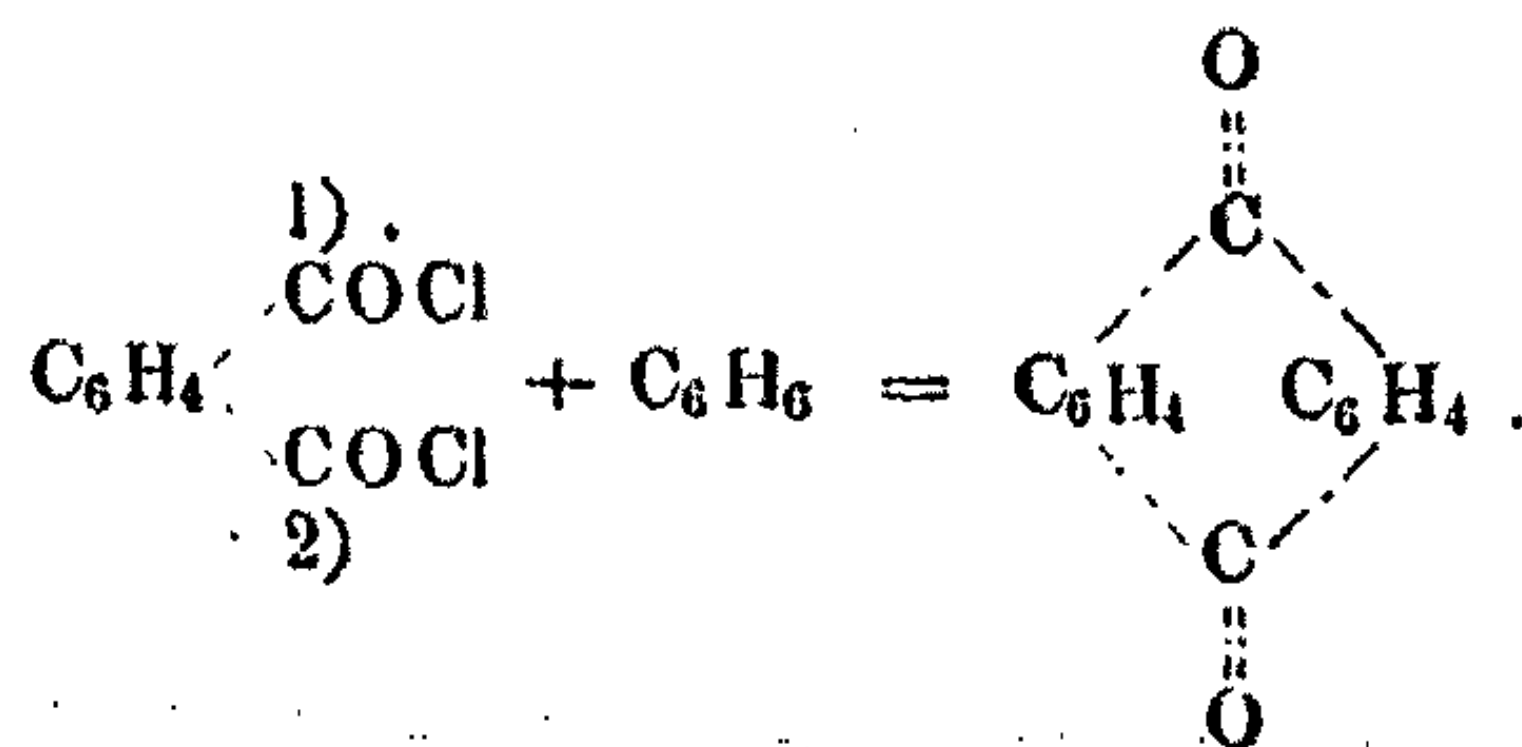
- 1) Bei der Destillation von Kalkbenzoat. ¹⁾
- 2) Orthobenzoylbenzoesäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Anthrachinon ²⁾,



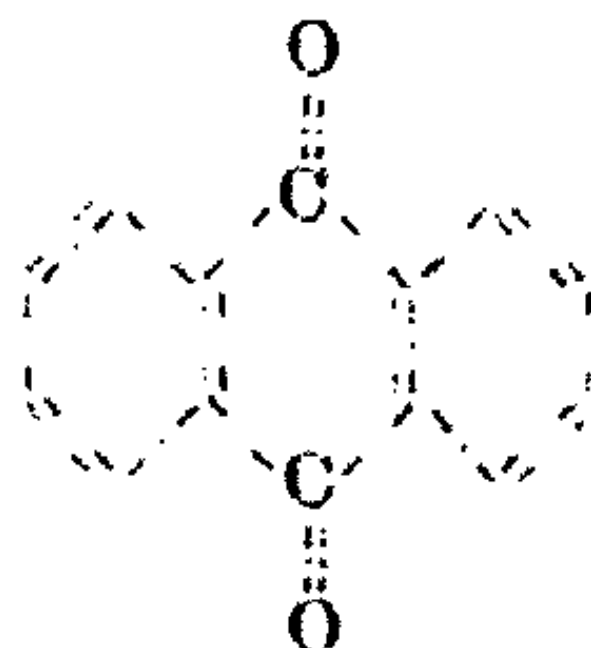
¹⁾ Kekulé, Franchimont, diese Berichte V, 908.

²⁾ Behr, van Dorp, diese Berichte VII, 578.

- 3) Beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoesäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht Anthrachinonsulfosäure.¹⁾
 4) Bei der Destillation von Benzoesäure, wobei sich intermediär *o*-Benzoylbenzoesäure bildet.
 5) Beim Erhitzen von Phtalylechlorid mit Benzol und Zinkstaub²⁾ oder aus Phtalylechlorid und Benzol mit Chloraluminium³⁾:



Zugleich lassen (mit Ausnahme der dritten) sämtliche angeführte Bildungsweisen unschwer erkennen, dass im Anthrachinon die eine Gruppe C_6H_4 sich in Orthobindung mit zwei CO-Gruppen befindet. Dass dies auch bei der zweiten C_6H_4 -Gruppe der Fall ist, dass also dem sogenannten Anthrachinon die Formel:



zukommt, hat namentlich Pechmann⁴⁾ durch eine Reihe schöner und wichtiger Versuche erwiesen.

Die zuerst von Fittig und dann von Zincke hervorgehobene Bemerkung, dass das Anthrachinon kein gewöhnliches Chinon sei, in allgemein acceptirtem Sinne, sondern ein Doppelketon, wurde später auch von Graebe acceptirt, so dass die Fittig-Zincke'sche Annahme zur Zeit von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker, um nicht zu sagen von allen acceptirt wird.

Dies führte mich zu einem Versuch, durch trockene Destillation von gewöhnlichem phtalsaurem Kalk Anthrachinon zu erhalten; wenn die Reaktion in quantitativer Hinsicht auch nicht befriedigen konnte, so kann ich es doch mit Freude constatiren, dass sich bei trockner Destillation des phtalsauren Kalks wirklich meiner Erwartung gemäss

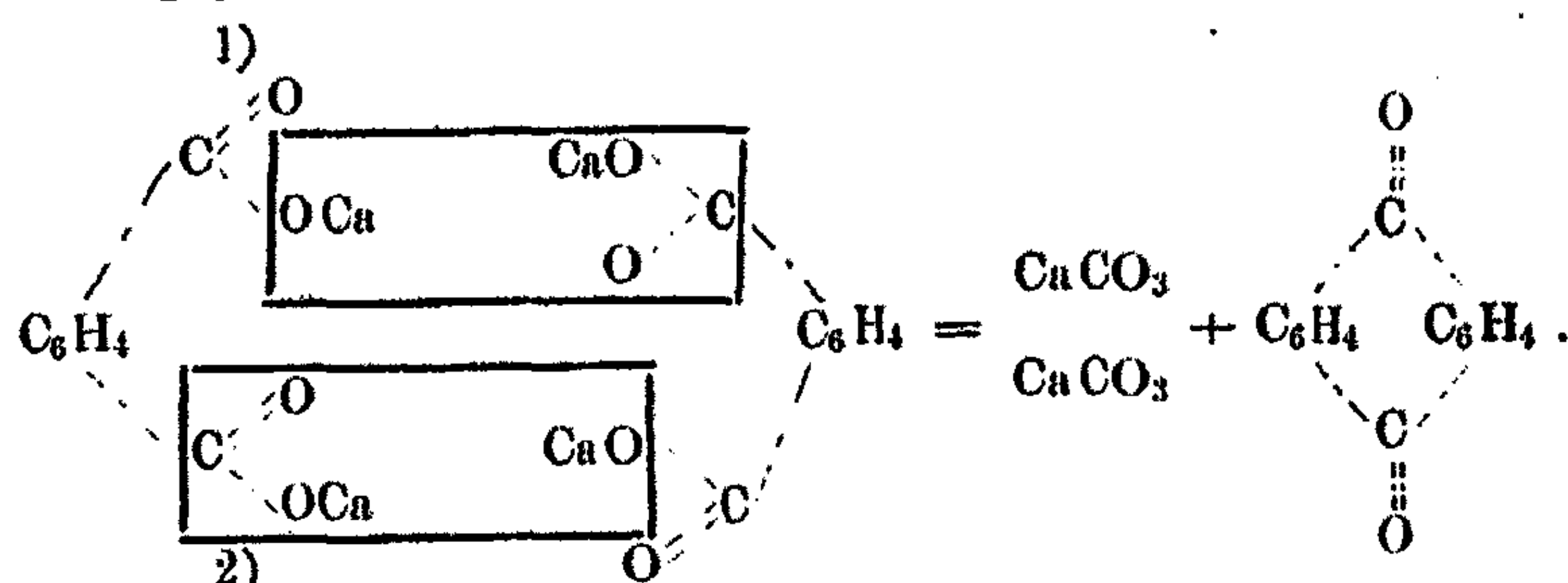
¹⁾ Liebermann, diese Berichte VII, 805.

²⁾ Piccard, diese Berichte VII, 1785.

³⁾ Friedel, Bull. soc. chim. XXIX, 49.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2125.

Anthrachinon und zwar in nicht untergeordneter Menge bildet. Die Bildung geschieht zweifelsohne gemäss der Gleichung:



Die Details des vorliegenden Versuches sollen vielleicht später gelegentlich in den Annalen publicirt werden, jetzt will ich nur noch anführen, dass vor mir schon O. Miller ¹⁾ phtalsauren Kalk destillirte, aber dabei mit gar keiner Silbe das Anthrachinon erwähnt.

Das von mir gefundene Resultat darf in zweifacher Hinsicht ein Interesse beanspruchen. Zunächst vermehrt es mit einem wichtigen, die bisher vorhandenen Gründe, dass das Anthrachinon als Diketon aufzufassen ist und dann bestätigt es in willkommener Weise die von Pechmann (s. oben) gefundene Thatsache.

Schliesslich sei es mir zu erwähnen gestattet, dass ich jetzt darüber Versuche angestellt habe, ob der fumarsaure Kalk bei der trockenen Destillation gewöhnliches Chinon liefert, wozu mich natürlich eine der obigen ganz analoge Idee leitet.

Budapest. Universitäts-Labor. d. Prof. C. v. Than.

84. H. Struve: Ueber Kephir.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Namen Kephir bezeichnet man ein Getränk, das durch einen besonderen Act der Gährung aus Kuhmilch oder aus anderen Milchsorten dargestellt wird. Dieses Getränk ist bei den Bergvölkern des nördlichen Abhanges des kaukasischen Hochgebirges schon seit undenklichen Zeiten her im Gebrauch und nimmt bei diesen dieselbe Stellung ein, die der Kumis bei den nomadisirenden Völkerschaften der südöstlichen Steppen Russlands. Ueber dieses letztere Getränk wurde der wissenschaftlichen Welt im Jahre 1784 zum ersten Mal berichtet und seitdem ist es vielfältig der Gegenstand eingehender

¹⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. 12. 1489 vom 24. Juli, Petersburg, chem. Centralbl. 1879.

Untersuchungen gewesen, doch erst seit den letzten Decennien hat es eine bedeutendere Stellung in dem allgemeinen Schatz der Heilmittel gefunden.

Das Kephir dagegen war bis vor 2 Jahren selbst in Russland ganz unbekannt, obgleich schon im Jahre 1867 Dr. Sipowitsch eine kleine Mittheilung über das Kephir in der kaukasischen medizinischen Gesellschaft gemacht hatte, die aber in den Protokollen der Gesellschaft begraben liegen blieb. Es vergingen 10 Jahre, d. h. im Jahre 1877 veröffentlichte Dr. Schublowski eine schon ausführlichere Arbeit über das Kephir, doch auch durch diese wurde weder die Aufmerksamkeit der Wissenschaft, noch die des Publikums auf dieses neue Genussmittel gelenkt. Es war gleichsam noch nicht der richtige Moment gekommen, oder es fehlte am richtigen Impuls, der erst im Jahre 1881 von Moskau aus erfolgte, somit — kann man sagen — fast genau 100 Jahre nach der ersten Mittheilung über den Kumis.

Am 1. December 1881 hielt Ed. Kern¹⁾ in der Kaiserlichen Gesellschaft der Naturforscher zu Moskau einen Vortrag über ein neues Milchferment aus dem Kaukasus — Kephir — das er selbst während seiner Reise auf dem Kaukasus kennen gelernt und mitgenommen hatte. Die zu diesem Vortrag erforderlichen eingehenderen Untersuchungen waren von Ed. Kern unter der Aegide und im Laboratorium des Prof. Dr. Goroschaukin unternommen und ausgeführt worden, und diesem Umstande müssen wir es mit grösster Wahrscheinlichkeit in Sonderheit zuschreiben, dass dieselben nicht der Vergessenheit übergeben wurden, sondern weithin hallten. Als Folge davon sehen wir nicht allein, dass in den letzten 2 Jahren das Getränk — Kephir — vom Süden bis in den Norden Russlands Eingang und Verbreitung als Heilmittel gefunden hat, sondern dass auch die inländische wissenschaftliche Literatur schon eine ganze Reihe von Artikeln und Broschüren über das Kephir aufzuweisen hat.

In den letzten Monaten des verflossenen Jahres sind auch die ersten Notizen über das Kephir als Genussmittel im Auslande aufgetaucht, wofür der Vortrag des Prof. Dr. Fr. Cahn in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur in Breslau vom 13. December als Beleg vorliegt.

Somit ist gleichsam die Bahn gebrochen und gegenwärtig, wo das Kephir schon in den Kreis der Speculation aufgenommen worden ist und durch den Handel bezogen werden kann, wird es auch gewiss nicht an Liebhabern und Kräften fehlen, die sich noch eingehender mit dem Kephir vom Standpunkt der Wissenschaft aus beschäftigen werden.

¹⁾ Bull. d. l. Soc. Impér. des Naturalistes de Moscou 1881, No. 3, S. 141.

Das Kephir hat den engen Kreis, in dem es Jahrhunderte hindurch mit Aengstlichkeit, ja man kann sagen mit religiöser Pietät gepflegt wurde, verlassen. Es ist gleichsam Allgemeingut geworden, trotzdem es noch mit einem gewissen Geheimnissvollen, Mysteriösen in Bezug auf seine Darstellung umgeben ist, die durchaus von dem Besitz der sogenannten Kephir-Körner, des neuen Milchferments nach Kern, abhängig ist. Dieses Ferment kann nur von den Bergvölkern bezogen werden, doch hat man dasselbe einmal, so ist man im Staude unter Beobachtung und Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln während längerer Zeit — einerlei ob im Winter oder im Sommer — das Getränk nach Belieben und nach Geschmack zu bereiten.

In diesem zur Stunde noch Geheimnissvollen über den Ursprung und über die Natur des Kephirferments liegt eine nicht gering zu veranschlagende Bedeutung für dieses Getränk, die zu eingehenderen Untersuchungen anregt und mit Zuversicht können wir behaupten, dass es gewiss nicht mehr lange Zeit hin sein wird, bis die Darstellung des Kephirs mit allen seinen Nebenumständen in die bekannten Erscheinungen der Gährungen im Allgemeinen eingereiht sein wird. Von jenem Zeitpunkt an wird dann das einfache Getränk und Heilmittel der Gebirgsvölker des hohen Kaukasus, höchst wahrscheinlich, eine besondere wichtige Stellung in der Reihe der Haus- und Heilmittel einnehmen. Zumal dem Kumis gegenüber muss es an Bedeutung gewinnen; doch einerlei wie es auch sei, immerhin müssen erst Erfahrungen aus dem Leben gesammelt werden, wozu Jahre erforderlich sind, während das Kephir augenblicklich dem gegenwärtigen Zeitgeist durchaus entsprechend als Modemittel in Aufschwung genommen worden ist.

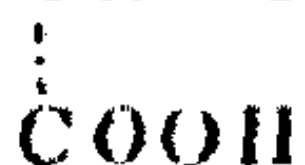
Wenn ich mich einer eingehenderen chemischen Untersuchung des Kephirs zugewandt habe, so liegt der Grund in dem Wunsche, meine vielen Erfahrungen, die ich in den letzten Jahren bei meinen Milchstudien gesammelt habe, auch dem Kephir anzupassen und dabei die Veränderungen, die die Milch durch diesen Gährungsstoff erleidet, kennen zu lernen. Diese Arbeit ist aber schwerer und complicirter als ich erwartete, trotzdem aber hoffe ich in nächster Zeit eingehender über diese neuen Studien berichten zu können.

Tiflis, 30. Januar 1884.

86. C. Böttlinger: Verhalten der Pyrotritarssäure zu Brom.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Mittheilung der HHrn. A. Beyer und W. H. Perkin (jun.) über Benzoylessigsäure¹⁾, in welcher Gedanken über die Constitution der Carbopyrotritarssäure und Pyrotritarssäure ausgesprochen sind, veranlasst mich, eine Reaction der letztgenannten Säure mitzutheilen, welche geeignet ist, über ihren Bau Rechenschaft zu geben, der in der That, wie es oben genannte Herren voraus gesehen, durch die Formel $\text{CH}_3\text{---CO---CH---C}\equiv\text{C---CH}_3$ ausgedrückt wird.



Wenn Pyrotritarssäure in Wasser suspendirt und vorsichtig Brom zugefügt wird, so löst sich zunächst die Säure unter geringer, aber deutlich wahrnehmbarer Zersetzung und Kohlensäureabspaltung auf; sobald genügend Brom zugesetzt ist, scheidet sich aus der viel Bromwasserstoffsäure²⁾ enthaltenden Flüssigkeit ein gelbes, äusserst zersetzliches Oel aus, welches sich in kalter Natronlauge mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelkirschrother Farbe auflöst und sich in Berührung mit Wasser in Bromwasserstoffsäure, ein in vielem Wasser lösliches, öliges, bromhaltiges Keton und ein dunkles Harz zersetzt. Das bromhaltige Keton ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wahrscheinlich unzersetzt destillirbar. Es besitzt einen durchdringenden Geruch und zersetzt sich, wenn es mit kohlensaurem Natron, in welchem es sich zu lösen scheint, erwärmt wird, in eine darin unlösliche, durchdringend riechende, zu Thränen reizende Substanz. Das Keton löst sich in saurem, schwefligsaurem Natron leicht auf und liefert damit eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Verbindung. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen die mit Ammoniak versetzten Lösungen des salpetersauren Silbers und der Quecksilbersalze.

Schüttelt man das Oel mit einer kalten Silbernitratlösung, so erfolgt keine Reaction, beim Aufkochen scheidet sich Bromsilber ab. Setzt man jedoch Ammoniak zu der Flüssigkeit, so beginnt schon in der Kälte Reduktion, welche beim Aufkochen rasch erfolgt. Zugleich nimmt man den Geruch nach Acetamid wahr. Wird, wenn die Reaction vollendet ist, Salpetersäure in die Flüssigkeit eingetragen, so erfolgt Oxydation aber auch Abscheidung eines rothbraunen Silbersalzes.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 64.

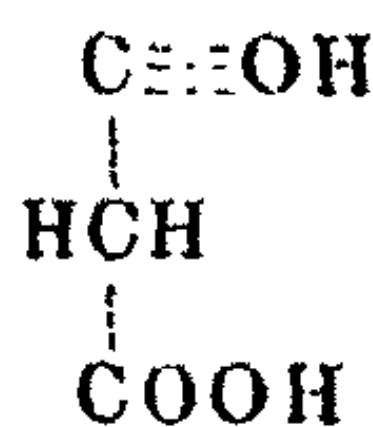
²⁾ Auch bei Ausschluss von Wasser, wenn man also zur Chloroformlösung der Pyrotritarssäure Brom fügt, erfolgt alsbald Substitution.

Die wässrige bromwasserstoffsäure Lösung, von der vorstehend beschriebenes, bromhaltiges Oel getrennt worden war, lässt auf Zusatz von Natronlauge Bromoform fallen, welches durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron von kleinen Mengen bromhaltigen Ketons getrennt werden muss.

Handelt es sich um die Gewinnung des Bromoforms und des bromhaltigen Ketons aus der Uvinsäure, so muss man diese in Wasser suspendiren, zuerst Brom und hernach Natronlauge eintragen.

Wirft man einen Blick auf die Formel der Pyrotritarensäure, welche oben erwähnt wurde, so ergeben sich die beschriebenen Resultate von selbst: Die Pyrotritarensäure muss Kohlensäure und entweder zwei Moleküle¹⁾ $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{Br}$ oder statt letzterer ein Molekül $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$, und ein Molekül Bromal, resp. Bromoform und Kohlensäure liefern.

Was die Bildung der Uvinsäure (Pyrotritarensäure) aus Brenztraubensäure anlangt, so ist diese verständlich, wenn man den bekannten Erlenmeyer'schen Satz umdreht, d. h. annimmt, dass ein Keton wie die Brenztraubensäure reagieren könne im Sinne folgender Formel:



Worms a./Rh., 12. Februar 1884.

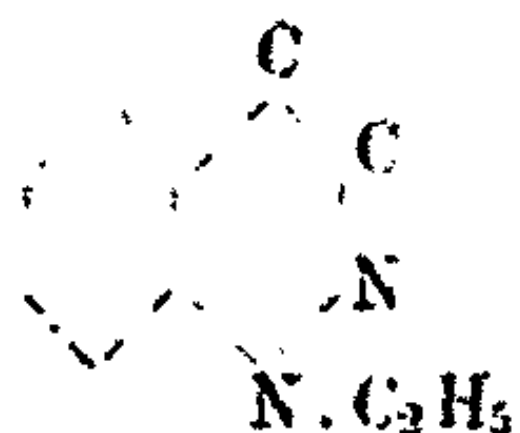
86. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Chinolinähnliche Basen, welche statt des Pyridinringes einen aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring enthalten, sind bisher nur aus Zimmtsäurederivaten dargestellt worden.

Es gehört dahin zunächst das Aethylchinazol von E. Fischer und Kuzel²⁾, welches folgenden Stickstoffkohlenstoffring enthält:

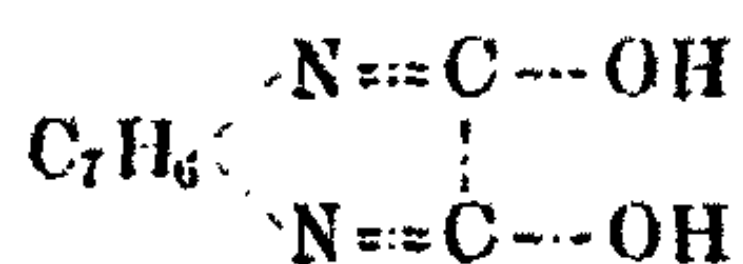


¹⁾ Ich sehe hier von bromreicheren Verbindungen ab.

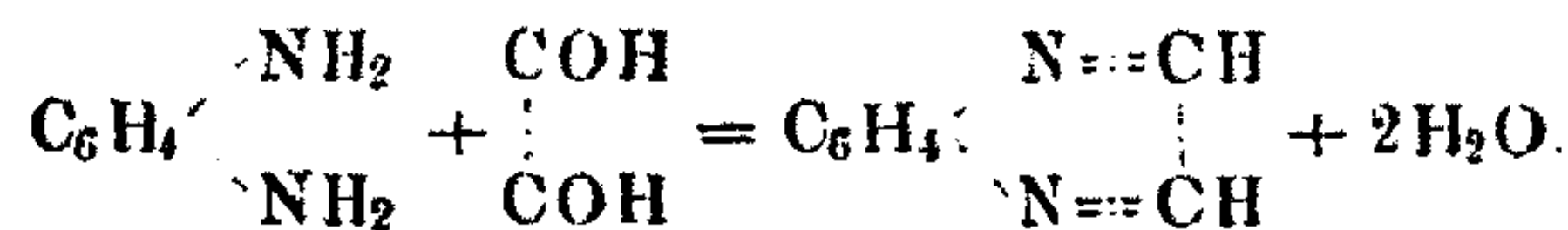
²⁾ Diese Berichte XVI, 653.

In naher Beziehung zu dieser Base steht das von v. Richter aus Diazopropionsäure dargestellte Oxycinnolin¹⁾, dessen Reduktion zu einer sauerstofffreien Base indessen bis jetzt nicht verwirklicht ist.

Wesentlich verschieden von diesen zwei Verbindungen, aber doch zum Chinolin in ähnlicher Beziehung stehend, ist das Condensationsprodukt, welches ich vor Kurzem aus Oxalsäure und *m-p*-Toluyldiamin erhielt²⁾, und welchem nach seinem Verhalten wahrscheinlich die Constitution



zukommt. Durch Reduktion dieses Körpers oder des daraus entstehenden Chlorids hoffte ich die sauerstofffreie Base zu gewinnen; die Versuche sind jedoch resultatlos geblieben. Inzwischen ist es mir gelungen, eine andere synthetische Methode aufzufinden, welche direkt jene Base und ihre Homologen in glatter Weise liefert. Diese Körper entstehen nämlich überraschend leicht aus den aromatischen Diaminen und dem Glyoxal. Als Beispiel wähle ich die Wechselwirkung zwischen Phenylendiamin und Glyoxal:

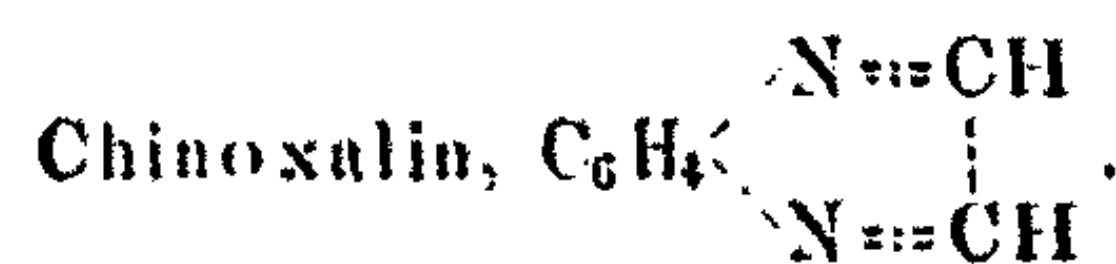
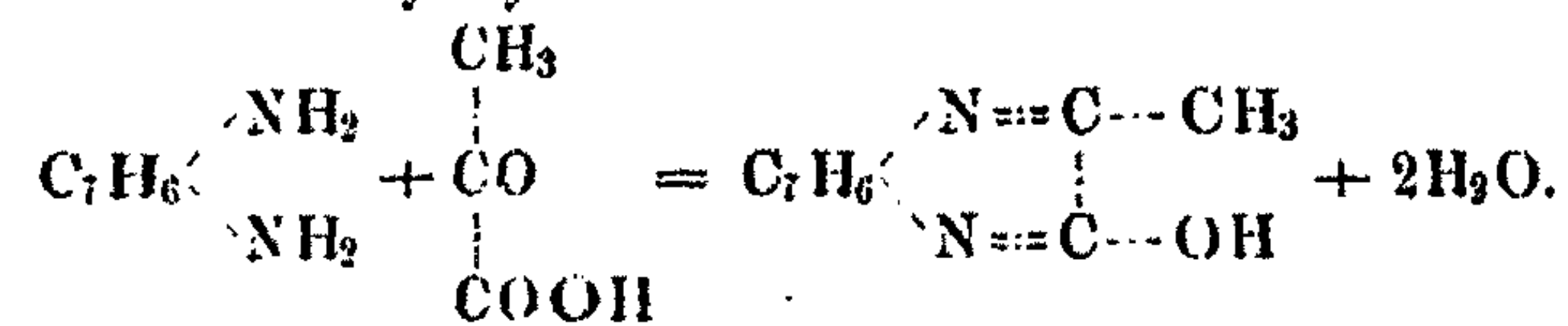


Ebenso wie das Glyoxal wirken seine Abkömmlinge, z. B. das Benzil, das Phenanthrenchinon und, wie es scheint, alle Diketone, welche die Gruppen ---CO---CO--- enthalten. Ich schlage für diese Basen den Namen Chinoxaline vor, welcher an ihre Aehnlichkeit mit dem Chinolin und an ihre Entstehung aus dem Glyoxal erinnern soll. Die einfachste dieser Verbindungen, welche aus Phenylendiamin und Glyoxal entsteht, nenne ich demgemäss Chinoxalin, das entsprechende Derivat des Benzils Diphenylchinoxalin und die aus *m-p*-Toluyldiamin entstehende Base nach dem Vorgange von Skraup Toluchinoxalin. Als Derivat der letzteren Verbindung ist das oben erwähnte, von mir früher als Anhydroamidooxalytoluidsäure beschriebene Condensationsprodukt von Oxalsäure und Toluyldiamin zu betrachten; ich bezeichne dieselbe jetzt als Dioxytoluchinoxalin. Aehnlich dem Glyoxal resp. der Oxalsäure vereinigen sich auch Ketonensäuren, welche Carboxyl und Carbonyl benachbart enthalten, mit den Orthodiaminen; dabei entstehen Monoxyderivate der Chinoxaline; so erhielt ich z. B. aus Toluyldiamin und Brenztraubensäure schon beim Erwärmen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 677.

²⁾ Diese Berichte XV, 2690.

in wässriger Lösung die Verbindung $C_7H_6 \cdot N_2 \cdot C_2(CH_3) \cdot (OH)$, welche ich als Methoxytoluchinoxalin betrachte:



Die Base entsteht aus *o*-Phenylendiamin und Glyoxal in wässriger Lösung; statt des letzteren kann man auch seine Mononatriumsulfitverbindung anwenden. Trägt man die Sulfitverbindung in die auf 50—60° erwärmte Lösung des Diamins ein, so löst sie sich bald auf und bildet gleichzeitig Chinoxalin. Dieses ist in Wasser leicht löslich, kann aber daraus durch starke Kalilauge abgeschieden werden. Zur vollständigen Reinigung wurde die in etwas Aether gelöste Base über festem Aetzkali getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Sie wurde so als ein hellgelbes, bei 220—223° (uncorrigirt) siedendes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 27°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_8H_4 \cdot N_2 \cdot C_2H_2$	Gefunden
C	73.84	73.53 pCt.
H	4.62	5.07 »
N	21.54	21.59 »

Der Geruch erinnert mehr an die Piperidinabkömmlinge wie an das Chinolin. Die Base ist in Aether, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in kaltem Wasser. Aus den concentrirten, wässrigen Lösungen wird sie beim Erwärmen in Oeltröpfchen abgeschieden; dasselbe bewirkt concentrirte Alkalilauge in der verdünnten, wässrigen Lösung.

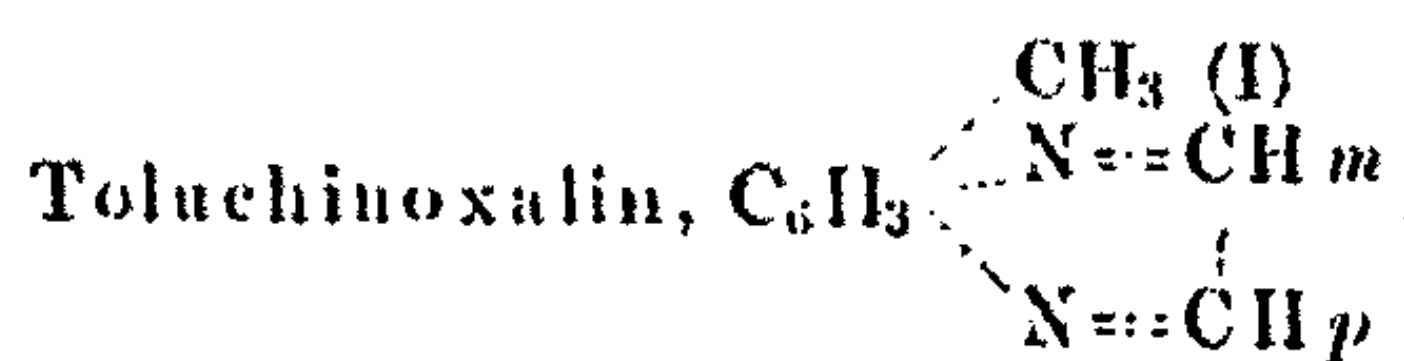
Die Lösung der freien Base giebt mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge; aus der salzsauren Lösung fällt Ferrocyankalium rothbraune, Platinchlorid gelbe Nadelchen.

Die Salze mit Mineralsäuren sind alle in Wasser leicht löslich; das Oxalat ist dagegen in Wasser schwer löslich und krystallisirt in weissen, verfilzten Nadeln.

Salpetrige Säure ist ohne Wirkung auf die Base, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass beide Stickstoffatome tertiär gebunden sind.

Gegen Oxydationsmittel ist die Base sehr beständig. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht eine aus Kalilauge in gelben Nadelchen krystallisirende Verbindung, welche ähnlich wie die Base

riecht und wahrscheinlich ein einfaches Nitroderivat ist. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbichromat wirken auch beim längeren Kochen kaum auf sie ein. Durch Zinn oder Zink wird die Base in saurer Lösung leicht reducirt. Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht zunächst ein unbeständiger, in Eisessig mit blauer Farbe löslicher Farbstoff.

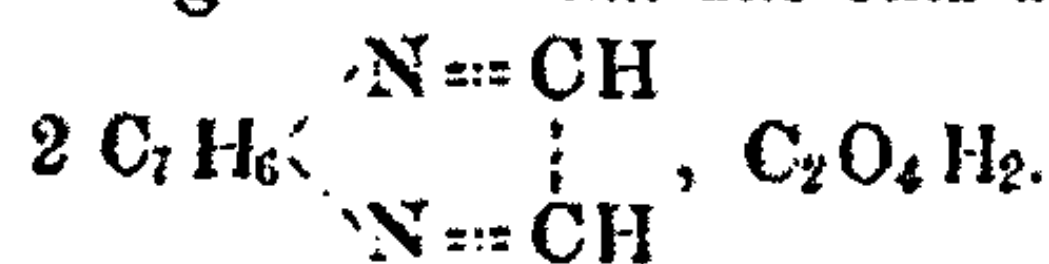


Die Base entsteht aus *m-p*-Toluyldiamin und Glyoxal unter den gleichen Bedingungen wie das Chinoxalin. In reinem Zustande bildet sie eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche bei 243–244° (uncorrigirt) siedet und bei –10° noch nicht erstarrt. Sie färbt sich an der Luft allmählich dunkler; ihr Geruch ist dem des Chinoxalins ähnlich, jedoch leicht davon zu unterscheiden. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_6N_2O_2$	Gefunden
C 75.00	74.87 pCt.
H 5.55	5.58
N 19.45	19.74

Die Base löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und kaltem Wasser in jedem Verhältniss. Auch aus verdünnten, kalten, wässerigen Lösungen wird sie beim Erwärmen, sowie beim Zusatz von Alkali zum grössten Theile als schweres, in Wasser untersinkendes Oel abgeschieden. Gegen Reagentien verhält sie sich ganz wie die nicht methyilirte Base.

Die Salze mit den Mineralsäuren sind sehr leicht löslich in Wasser. Das Oxalat, welches beim Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zu einer wässerigen Lösung der Base entsteht, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser sehr hübsch in weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 135–136°. Beim längeren Erhitzen auf diese Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung dissociirt das Salz, dabei scheidet sich die Base in Oeltröpfchen ab, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit in die Krystalle des Oxalats verwandeln. Im Exsiccator getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	63.49	63.53 pCt.
H	4.76	4.78
N	14.81	14.58

Durch salpetrige Säure wird das Toluchinoxalin nicht verändert. Oxydationsmitteln gegenüber ist die Base nicht so beständig wie das Chinoxalin, wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins der Methylgruppe. Zinn oder Zink und Salzsäure reduzieren sie rasch; es tritt dabei aber leicht die Bildung theerartiger Produkte ein.



Dieses Produkt entsteht ebenso leicht wie die vorigen beim Zusammenbringen von *m-p*-Toluyldiamin mit Brenztraubensäure in erwärmter, wässriger Lösung. Es scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab, welcher aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisiert. Die gelbe Farbe ist der Verbindung nicht eigentümlich; durch vorsichtige Sublimation erhält man sie in absolut farblosen Nadelchen, welche ungefähr bei 220° unter Braunfärbung schmelzen. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_7H_6 \cdot N_2O_2 \cdot CH_3 \cdot OH$		Gefunden
C	68.97	68.86 pCt.
H	5.75	6.08 »

Der Körper ist in Wasser schwer, in Aether, Benzol und Chloroform etwas leichter löslich; in Alkohol löst er sich sehr leicht. Er hat die Eigenschaften einer schwachen Base und einer schwachen Säure. In Alkalien löst er sich leicht mit weisser Farbe, ebenso in Mineralsäuren mit gelber Farbe; in Ammoniak und verdünnter Essigsäure ist er dagegen schwer löslich. Mit Chlorbaryum und Ammoniak, sowie mit Silbernitrat und Ammoniak erhält man weisse Niederschläge.



Erwärmt man gleiche Moleküle Benzol und *m-p*-Toluyldiamin in concentrirter, alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich das Condensationsprodukt beim Erkalten in schwach bräunlich gefärbten, silberglänzenden Blättchen ab. Für die Analyse wurde dieselbe nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Ber. für $C_7H_6N_2O_2(C_6H_5)_2$		Gefunden
C	85.13	85.13 pCt.
H	5.40	5.15 »
N	9.46	9.35 »

Die Base destillirt unzersetzt und wird auf diese Weise farblos erhalten. Sie schmilzt bei 111°. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol dagegen leicht löslich.

Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften; in concentrirten Mineralsäuren löst sie sich zwar leicht mit rothgelber Farbe, wird aber daraus durch Wasser wieder gefällt.



Beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von *m-p*-Toluylendiamin in eine erwärmte Lösung der berechneten Menge Phenanthrenchinon in Eisessig scheidet sich diese Verbindung sofort aus. Sie bildet hellgelbe, haarförmige Kryställchen, welche bei 212—213° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C	85.71	85.46 pCt.
H	4.76	4.91 >
N	9.53	9.57 >

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser. Uebergiesst man sie mit concentrirten Mineralsäuren, so entstehen tiefroth gefärbte, sehr schwer lösliche Salze, welche durch Wasser zerlegt werden.

Die weitere Ausführung der hier angedeuteten, allgemeinen Reaktion behalte ich mir vor.

Erlangen, 11. Februar 1884.

87. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Existenz des Trimethylenringes.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. Februar.)

Friedrich Roeder hat auf Veranlassung von Prof. Fittig¹⁾ die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther untersucht und die Resultate seiner Arbeit in einer auch im Buchhandel erschienenen Dissertation unter dem Titel »Synthese einer neuen mit der Itaconsäure isomeren Säure« veröffentlicht. Roeder kocht 1 Molekül Natriummalonat mit 1 Molekül Aethylenbromid, verseift den dabei erhaltenen Aether, und gewinnt so neben Malonsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6O_4$, die er als Vinylmalonsäure anspricht. Diese Säure addirt weder Brom noch Wasserstoff, verbindet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 372

sich dagegen leicht mit Bromwasserstoff zu einer krystallisirten Verbindung, welche er als Bromäthylmalonsäure betrachtet, weil sie mit Wasser in Bromwasserstoff und Carbobutyrolactonsäure zerfällt. Andererseits erhält er durch Destillation seiner Vinylmalonsäure eine mit den bekannten Crotonsäuren isomere Säure.

Vergleicht man die Eigenschaften dieser Substanzen mit den von mir bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther bei Gegenwart von 2 Molekülen Natriumäthylat erhaltenen Aether¹⁾ und dessen Derivaten, so ergibt sich eine auffällige Uebereinstimmung. Zunächst erhielt Roeder als ursprüngliches Reaktionsprodukt einen Aether, welcher bei 200—210° siedete und nur Spuren von Brom enthielt. Der von mir dargestellte Aether siedet bei 206—208° (bei 720 mm).

Die Vinylmalonsäure schmilzt bei 139°, die Trimethyldicarbonsäure bei 140—141°. Die neue Crotonsäure siedet bei 180—181°, die Trimethylencarbonsäure bei 188°.

Um die Identität der Vinylmalonsäure mit meiner Trimethyldicarbonsäure festzustellen, behandelte ich letztere mit rauchender Bromwasserstoffsäure und erhielt dabei Krystalle, die bei 117° schmolzen, während Roeder für seine Bromäthylmalonsäure den Schmelzpunkt 116° angiebt. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen und somit auch die der Vinylmalonsäure und der Trimethyldicarbonsäure.

In meiner Abhandlung²⁾ über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther habe ich die Unfähigkeit der Trimethyldicarbonsäure sich mit Brom zu verbinden als Grund angegeben, weshalb sie nicht als Vinylmalonsäure zu betrachten sei, da die Allylmalonsäure mit Leichtigkeit Brom addirt. Da nun Fittig und Roeder's Versuche die Existenz des Trimethylenringes doch wieder zweifelhaft machen könnten, so habe ich mich bemüht weitere Beweise dafür zu beschaffen.

In einer früheren Mittheilung³⁾ habe ich zwei Säuren beschrieben, welche durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther entstehen. Wären dieselben nach Fittig und Roeder's Ansicht nicht Trimethylderivate, sondern Vinylacetessigsäure und Vinylbenzoylessigsäure, so müssten sie beim Kochen mit Alkalien, ebenso wie die Allylacetessigsäure und die Allylbenzoylessigsäure, mit Leichtigkeit in Ketone und Säuren gespalten werden. Dies ist nun aber nicht der Fall. Die beiden genannten Säuren können stundenlang mit höchst concentrirter alkoholischer Kalilauge ohne merk-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 54.

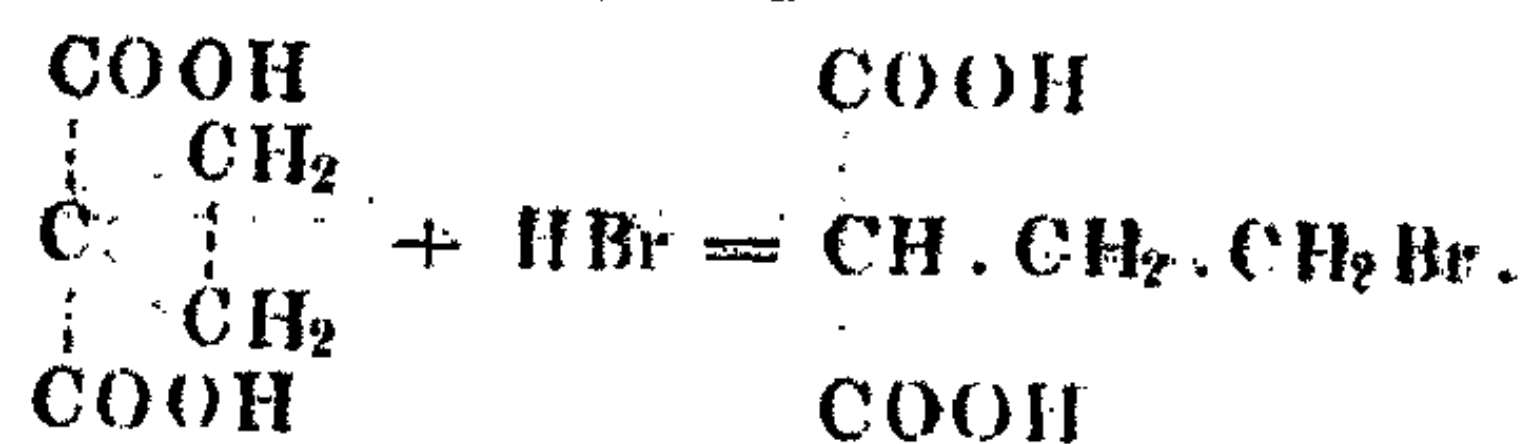
²⁾ Diese Berichte XVII, 54.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2136.

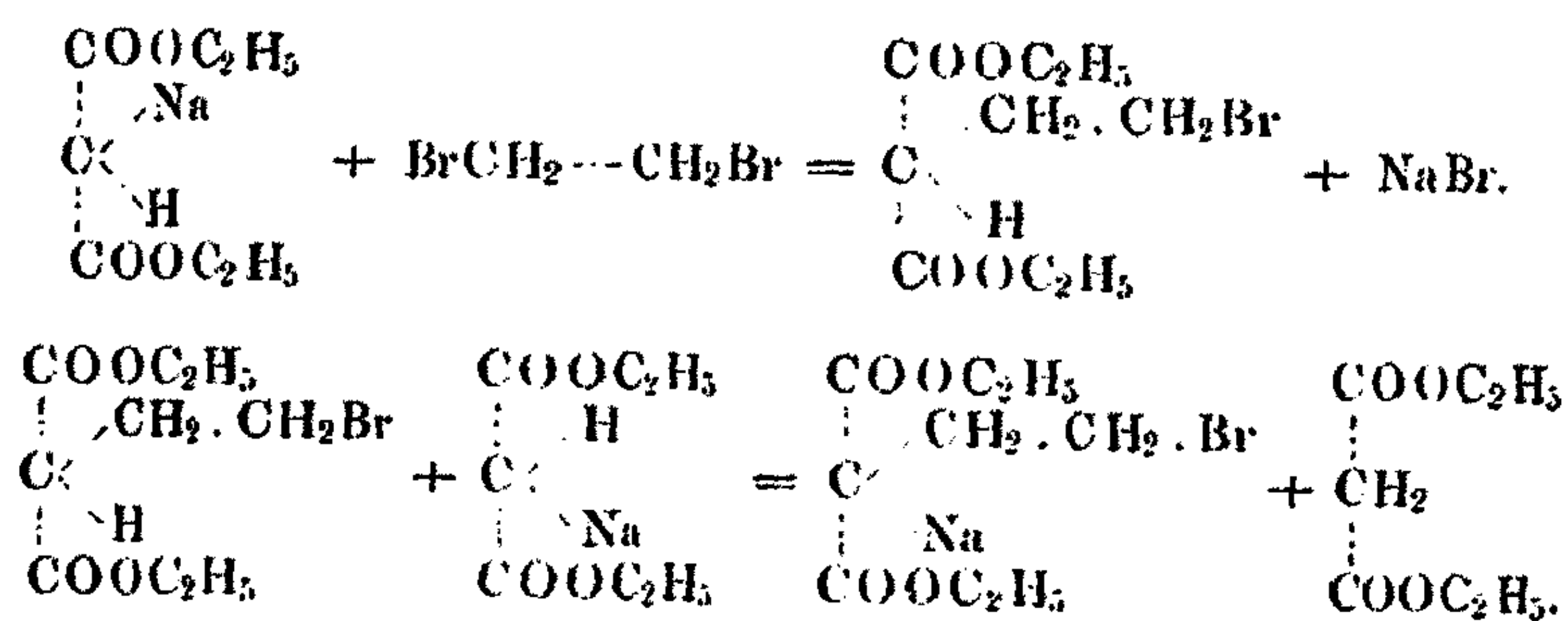
liche Veränderung gekocht werden. Dieselben müssen daher als Derivate des Trimethylens aufgefasst werden und mithin auch die entsprechenden Abkömmlinge der Malonsäure.

Es ergibt sich aus diesen Betrachtungen, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Trimethylendicarbonsäure der Trimethyleuring gesprengt wird, was vollständig mit den Beobachtungen Freund's¹⁾ übereinstimmt, welcher fand, dass das freie Trimethylen sich schwer mit Brom, leicht aber mit Jodwasserstoffsäure unter Bildung von normalem Propyljodid vereint.

Die von Fittig und Roeder beobachtete Reaktion würde darnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



Der Umstand, dass Fittig und Roeder bei der Anwendung von 1 Atom Natrium dieselben Resultate erhalten haben, wie ich mit 2, kann nicht auffallen, da ein derartiges Verhalten schon öfter beim Acetessigäther beobachtet worden ist. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür scheint mir ein Wandern der Natriumatome zu sein, wie sich in folgender Weise veranschaulichen lässt:



¹⁾ Monatshefte 1882. p. 625.

88. W. H. Perkin (jun.) und Gustav Bellenot: Ueber die Paranitrobenzoylessigsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.)
(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor einiger Zeit machte Baeyer die Beobachtung, dass Phenylpropionsäureäther beim Auflösen in Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in den Benzoylessigäther übergeführt wird, nach der folgenden Gleichung:



Es schien daher von Interesse, zu probiren, ob der Paranitrophenylpropionsäureäther durch gleiche Behandlung den entsprechenden Paranitrobenzoylessigäther liefern würde, besonders da die Orthonitroverbindung sich bekanntlich anders verhält, indem nicht Orthonitrobenzoylessigäther, sondern der mit diesem isomere Isotogensäureäther entsteht.

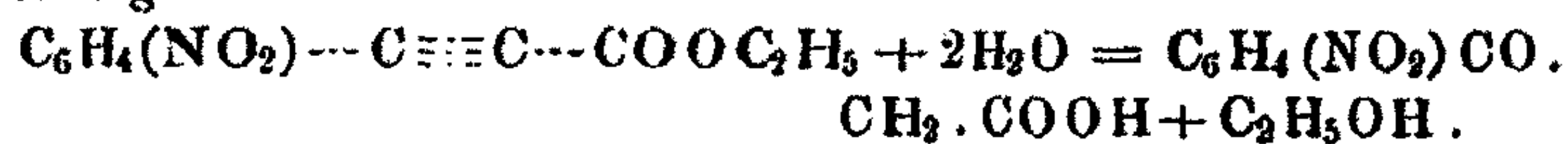
Zu diesem Zweck wurde reiner, nach den Angaben von Drewsen dargestellter Paranitrophenylpropionsäureäther mit einem Ueberschuss von englischer Schwefelsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Aether blieb jedoch, selbst nach mehrtägigem Stehen, fast vollständig unangegriffen, und erst beim Erwärmen auf 35—40° fand die Wasseraufnahme statt. Am besten verfährt man folgendermassen:

Paranitrophenylpropionsäureäther wird in etwa der 10fachen Menge englischer Schwefelsäure gelöst und so lange auf 35° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich ohne Rückstand in verdünnter Natronlauge löst. Die etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird dann, um jede Erwärmung zu vermeiden, auf Eis gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt als fast weisse amorphe Masse abscheidet, die zunächst abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die getrocknete Masse krystallisirt man schliesslich mehrmals aus Benzol um.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$		
C	51.19	51.02 pCt.
H	3.34	3.72 »
N	6.69	6.61 »

Es war also Paranitrobenzoylessigsäure entstanden nach der Gleichung:



Paranitrobenzoylessigsäure aus Benzol unkrystallisirt bildet hellgelbe fast farblose Nadeln, die bei 135° schmelzen, unter Abgabe von Kohlensäure.

Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin.

Die Lösung in Alkohol giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine schön violette Färbung, welche etwas röthlicher ist als die bei Anwendung von Benzoylessigsäure entstehende.

Für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Paranitroacetophenon und Kohlensäure nach der Gleichung:



Paranitrobenzoylessigsäure löst sich leicht in Alkalien auf unter Bildung von unbeständigen Salzen.

Das Silbersalz wurde aus dem Natronsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitet und bildet einen hellgelben amorphen Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch dunkel färbt und deswegen nicht analysirt werden konnte. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen auf 170° verpufft.

Paranitrobenzoylessigäther.

Zur Darstellung des Aethers der Paranitrobenzoylessigsäure wurde die reine Säure in einem Ueberschuss von absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Dabei darf die Temperatur 10° nicht überschreiten, da sonst Zersetzung eintritt unter Bildung von Paranitroacetophenon.

Das Gemisch wird dann 2—3 Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei der Aether als hellgelbes Oel ausfällt, das am besten mit Aether extrahirt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbes bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches ein Gemisch von Paranitroacetophenon und Paranitrobenzoylessigäther ist. Um den neuen Aether zu bekommen, löst man das Produkt in Benzol und fällt das Paranitroacetophenon mit Ligroin aus. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten erhält man eine gelbe krystallinische Masse, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein ist. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$		
C	55.64	55.63 pCt.
H	4.64	4.63 „
N	5.90	5.83 „

Es war also Paranitrobenzoylessigäther.

Er krystallisirt aus Benzol in hellgelben fast farblosen Nadeln, die bei 49°—50° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, schwerer in Ligroin. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung.

Nitrosoparanitrobenzoylessigäther.

Um diesen Körper darzustellen, wurde reiner Paranitrobenzoylessigäther in trockenem Aether gelöst und mit den Dämpfen von salpetriger Säure gesättigt.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine fast farblose krystallinische Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$		
C	49.51	49.37 pCt.
H	3.70	3.40

Er ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol und Ligroin.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in langen fast farblosen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

89. Emil Fischer: Ueber die Harnsäure. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Vor längerer Zeit hat A. Strecker in einer kurzen brieflichen Mittheilung an die Redaktion der Annalen¹⁾ die Angabe gemacht, dass nach den Versuchen von Rheineck die Harnsäure durch Natriumamalgam in Xanthin und Sarkin umgewandelt werde. Strecker ist niemals auf diese Notiz zurückgekommen und hat selbst in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, wie schon Medicus²⁾ bemerkt, keinen Gebrauch davon gemacht. Trotz diesem offenbaren Zweifel von Strecker an der Richtigkeit des Versuches ist die Angabe, weil niemals widerrufen, in die meisten neueren Lehrbücher übergegangen.

Nachdem es mir gelungen war, die Beziehungen des Xanthins zum Caffein³⁾ und die Constitution beider Basen aufzuklären, habe ich mich vielfach bemüht, einen Uebergang vom Xanthin zur Harnsäure zu finden, um daraus einen Rückschluss auf die Constitution der letzteren machen zu können.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 121.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 247.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 311 ff.

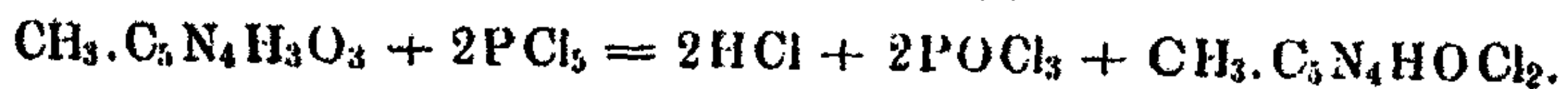
Bisher sind die Versuche erfolglos gewesen.

Bei der Behandlung der Harnsäure mit Natriumamalgam erhielt ich kein Xanthin. Vielmehr blieb die Säure, wenn die Luft von der alkalischen Lösung abgehalten wurde, selbst bei monatelanger Einwirkung des Reduktionsmittels unverändert.

Ebenso unrichtig ist nach den neueren Beobachtungen von A. Kossel¹⁾, welche ich bestätigen kann, die Angabe von Strecker, dass Sarkin durch Behandlung mit Salpetersäure in Xanthin verwandelt werden könne. Es fehlt demnach bis jetzt jeder experimentelle Beweis, dass zwischen den so ähnlich zusammengesetzten und als gleichzeitige Produkte des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Körpern Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$, Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Sarkin $C_5H_4N_4O$ ein direkter Zusammenhang bestehe.

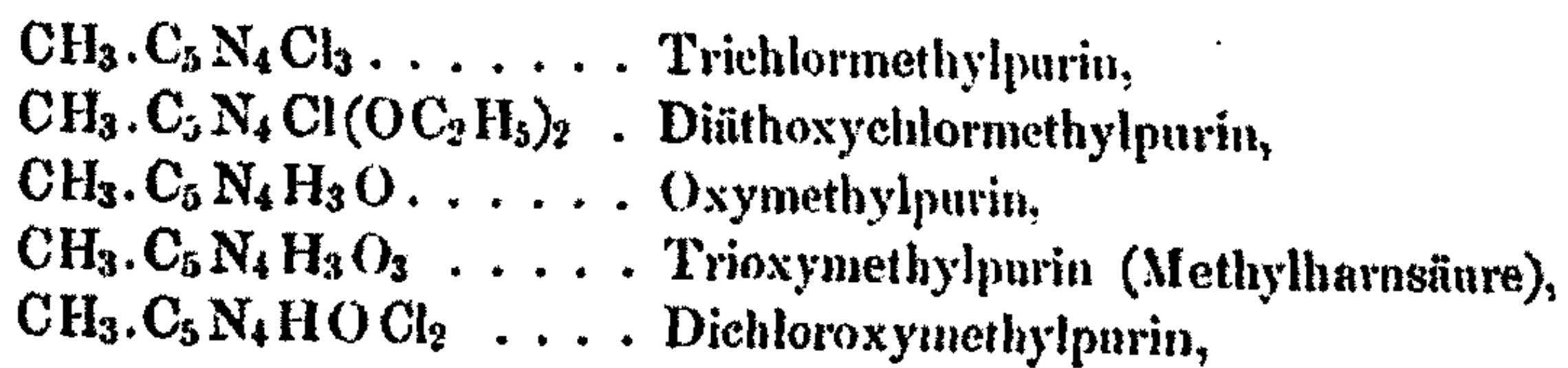
Ich habe deshalb versucht, zur Lösung jener Frage, der Harnsäure mit Hilfe von Chlorphosphor Sauerstoff zu entziehen, bin jedoch erst zu Resultaten gelangt, als ich statt der Säure selbst ihre Methyl-derivate als Ausgangsmaterial benutzte.

Unter den später beschriebenen Bedingungen gelingt es leicht, aus der Monomethylharnsäure zwei Wasserstoff und zwei Sauerstoff herauszunehmen und durch zwei Chlor zu ersetzen:



In diesem Chlorid kann man das eine Wasserstoffatom durch Methyl, ferner die beiden Chlor durch Wasserstoff, durch Aethoxyl und andere Gruppen substituieren. Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorphosphor verliert ferner die Verbindung $CH_3 \cdot C_5N_4HOCl_2$ nochmals Wasserstoff und Sauerstoff und verwandelt sich in das Trichlorid $CH_3 \cdot C_5N_4Cl_3$. In dem letzteren lassen sich wiederum die einzelnen Chloratome in mannichfaltiger Weise durch Aethoxyl, Amido oder Sauerstoff und Wasserstoff ersetzen.

Um eine rationelle Nomenklatur der so entstehenden zahlreichen Substanzen zu ermöglichen, betrachte ich dieselben als Abkömmlinge der noch unbekanntes Wasserstoffverbindung $CH_3 \cdot C_5N_4H_3$ und nenne die letztere Methylpurin. Der Uebersicht halber stelle ich zunächst die analysirten Produkte mit der Formel und dem später gebrauchten Namen zusammen:



¹⁾ Zeitschrift für physiolog. Chemie VI. Band, 428.

- $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{OCl}_2$ Dichloroxydimethylpurin,
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{O}$ Oxydimethylpurin,
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{O}_2$ Dioxydimethylpurin,
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{O}_3$ Trioxydimethylpurin (Dimethylharnsäure),
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{OCl}(\text{OC}_2 \text{H}_5)$ Aethoxychloroxydimethylpurin,
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{O}(\text{OC}_2 \text{H}_5)_2$ Diäthoxyoxydimethylpurin.

Methylierung der Harnsäure.

Durch die Untersuchungen von Hill¹⁾ kennt man eine Monomethyl- und eine Dimethylharnsäure, welche durch Erhitzen von saurem beziehungsweise neutralem harnsaurem Blei mit Jodmethyl auf 160° erhalten wurden. Für die nachfolgenden Versuche habe ich ein anderes Produkt benutzt, welches aus neutralem harnsaurem Blei und Jodmethyl bei 100° gebildet wird. Die Möglichkeit, grössere Mengen dieses Präparates zu gewinnen, wurde mir in sehr zuvorkommender Weise von der Direktion der badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen geboten. Mit den Hilfsmitteln der Fabrik hat Hr. Dr. Magnus Böslcr im vorigen Herbst für mich 3 Kilo Harnsäure nach folgendem Verfahren methyliert. Scharf getrocknetes neutrales harnsaures Blei wurde in Autoclaven mit 2 Molekülen Jodmethyl 30 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war nur geringer Druck in den Apparaten. Das rothgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit sehr grossen Mengen Wassers längere Zeit ausgekocht, mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak eingekocht, und die concentrirte Lösung durch Ansäuern gefällt. So erhielt ich fast 2 Kilo eines weissen Präparates, welches ein Gemenge von Dimethylharnsäure und wahrscheinlich zwei Monomethylharnsäuren war. Auf die Trennung derselben habe ich verzichtet und zu den nachfolgenden Versuchen das Rohprodukt benutzt.

Dichloroxymethylpurin.

10 Theile der rohen Methylharnsäure wurden mit 13 Theilen Phosphorpentachlorid und 50 Theilen Phosphoroxychlorid 8—9 Stunden im Luftbad auf 130° erhitzt, der Röhreninhalt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids im Oelbad abdestillirt, dann mit Wasser zersetzt und in Schalen eingedampft. Beim Aufnehmen mit Wasser bleibt jetzt ein dunkelbrauner, zum Theil krystallisirter Rückstand, welcher neben anderen Produkten, die ich erst in einer zweiten Mittheilung beschreiben werde, sämmtliches Dichloroxymethylpurin enthält. Zur Isolirung des letzteren wird das Produkt mit gewöhnlicher Salpetersäure erhitzt;

¹⁾ Diese Berichte XI, 1329 und IX, 370.

unter lebhafter Reaktion löst sich die Masse. Mit Ausnahme des Dichloroxymethylpurins werden alle Bestandtheile des Gemenges durch die Salpetersäure in leicht lösliche Körper verwandelt, und aus der stark eingedampften Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser das Dichloroxymethylpurin fast rein heraus. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 274°. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel vom Gewichte des Rohproduktes. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4N_4Cl_2O$
C	32.57	32.9 pCt.
H	1.93	1.82 »
N	25.26	25.57 »
Cl	32.95	32.41 »

Die Verbindung entsteht aus einer Monomethylharnsäure nach folgender Gleichung:



Von der Harnsäure unterscheidet sie sich durch ihre grosse Beständigkeit. Sie ist unzersetzbar flüchtig und wird selbst von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali beim Kochen nicht verändert.

In Alkalien löst sie sich leicht und kann damit ohne Veränderung gekocht werden. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, verliert sie ihr Chlor und liefert das später beschriebene Oxymethylpurin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° verwandelt sie sich in das sauerstofffreie

Trichlormethylpurin.

1 Theil Dichlormethylpurin wird mit $1\frac{1}{4}$ Theilen Phosphorpentachlorid und 5 Theilen Phosphoroxychlorid im verschlossenen Rohr 8 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Verdampfen des Röhreninhaltes bleibt eine schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, welche erst mit Wasser und dann in der Kälte mit verdünntem Alkali behandelt wird. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das Trichlormethylpurin in farblosen kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 174° und der Zusammensetzung $CH_3 \cdot C_5N_4Cl_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3N_4Cl_3$
C	29.85	30.31 pCt.
H	1.38	1.26 »
N	23.31	23.5 »
Cl	44.9	44.84 »

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und kann zum Unterschiede von dem Dichlormethylpurin leicht in Methylharnsäure zurück-

verwandelt werden. Erhitzt man das Trichlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich Kochsalz ab und auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser voluminöser Körper aus. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln und hat die Zusammensetzung eines Diäthoxychlor-methylpurins. Bei längerer Einwirkung der alkoholischen Natronlösung verliert diese Verbindung auch das letzte Chloratom und verwandelt sich in ein schon unter siedendem Wasser schmelzendes Produkt, welches vielleicht die Triäthoxyverbindung ist.

In rauchender Salzsäure löst sich Diäthoxychlor-methylpurin leicht und ohne Veränderung, wird aber beim Erhitzen auf 130° durch die Säure vollständig zerlegt. Die beiden Aethyl werden als Chloräthyl abgespalten und das Chlor gegen Sauerstoff und Wasserstoff ausgetauscht. Das gebildete Produkt hat die Zusammensetzung des Trioxymethylpurins $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und ist nach seinem Verhalten unzweifelhaft eine Monomethylharnsäure. Die Verbindung scheidet sich direkt aus der salzsauren Lösung in Krystallen ab. Sie ist leicht löslich in Alkali und wird daraus durch Säuren in feinen, der Harnsäure ähnlichen Kryställchen abgeschieden. Sie liefert in ausgezeichneter Weise die Murexidreaktion und ebenso die für die Harnsäure bekannte Silberprobe.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$
C	38.98	39.56 pCt.
H	3.45	3.3 »
N	30.50	30.77 »

Die Säure ist in Wasser fast ebenso schwer löslich wie die Harnsäure. Sie bedarf von kochendem Wasser zur völligen Lösung mehr als 2000 Gewichtstheile. Sie scheint hiernach verschieden zu sein von der durch Hill¹⁾ beschriebenen Monomethylharnsäure, welche sich in ungefähr 250 Theilen kochenden Wassers lösen soll. Ich werde diese Frage später durch direkte Vergleichung beider Produkte zu entscheiden suchen.

Die Rückverwandlung des Trichlormethylpurins in Methylharnsäure scheint mir der beste Beweis zu sein, dass alle zuvor zusammengestellten Körper Derivate des in der Harnsäure enthaltenen Atomcomplexes C_5N_4 sind.

Oxymethylpurin.

Die Reduktion des Dichloroxymethylpurins gelingt am leichtesten mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Man erwärmt das Chlorid mit 20 Gewichtstheilen der Säure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium anfangs auf dem Wasserbade, später über freier Flamme, bis

¹⁾ Diese Berichte IX. 370.

eine klare farblose Lösung entstanden ist. Beim Verdampfen bleibt das Oxymethylpurin als jodwasserstoffsaurer Salz zurück, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen schönen Blättchen erhalten wird. Das Salz hat die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HJ}$.

	Gefunden	Berechnet
J	45.68	45.5 pCt.
N	19.93	20.14 %

Zur Isolirung der Base wurde das Jodhydrat in verdünnter schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silber versetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Dabei schied sich das in Wasser fast unlösliche Oxymethylpurinsilber als weisser krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wurde mit farblosem Schwefelammonium in der Wärme zerlegt. Aus dem stark eingeeengten Filtrate krystallisirt die Base in prächtigen farblosen Prismen, welche für die Analyse aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$
C	48.07	48.00 pCt.
H	4.06	4.00 %

Die Base schmilzt bei 233° , löst sich leicht in Wasser und reagirt alkalisch.

Das Hydrochlorat ist in Wasser ebenfalls leicht, in Alkohol aber schwer löslich.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in prächtigen gelben dünnen Platten. Ebenso charakteristisch ist das Platinsalz. Dasselbe löst sich in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht und krystallisirt daraus in prachtvollen rothgelben Prismen mit schiefer Endfläche.

Das Oxymethylpurin besitzt die Zusammensetzung eines methylieren Sarkins und zeigt in der That mit dieser Base manche Aehnlichkeit. Ich habe deshalb versucht, das Sarkin zu methylieren. Erhitzt man Sarkinsilber $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O Ag}_2$ mit 2 Molekülen Jodmethyl mehrere Stunden auf 100° , so erhält man durch Auslaugen mit Wasser das Jodid einer Base, welche nach der Entfernung des Jods mit Goldchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert. Nach der Analyse des Salzes scheint die Base die Zusammensetzung eines dimethylieren Sarkins zu haben; sie ist aber verschieden von dem Oxymethylpurin und dem später beschriebenen Oxydimethylpurin und scheint in die Klasse der quaternirten Ammoniumverbindungen zu gehören.

Dichloroxydimethylpurin.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Bleisalz der Monomethylverbindung. Die letztere wird in ver-

dünner Natronlauge, welche zweckmässig doppelt so viel Metall enthält, als für die Bildung des einfachen Salzes nöthig ist, gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Blei gefüllt. Der bei 120° getrocknete Niederschlag wird dann mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Auskochen des gelbrothen Reaktionsproduktes mit siedendem Alkohol geht das Dichloroxydimethylpurin in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen, schwach gefärbten Nadeln ab. Die reine Verbindung ist farblos, schmilzt bei 183° und hat die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
C	35.85	36.05
H	2.68	2.57

Sie ist zum Unterschied von der Monomethylverbindung in Alkalien unlöslich. Aber gerade wegen der Unfähigkeit Salze zu bilden, ist die Verbindung gegen wässriges und noch mehr gegen alkoholisches Alkali sehr empfindlich. Von siedendem wässrigem Alkali wird sie langsam gelöst; aber total zersetzt. Mit alkoholischem Kali behandelt, tauscht sie schon bei Zimmertemperatur ein Chloratom und beim Kochen auch das zweite Chloratom gegen Aethoxyl aus. Unter den gleichen Bedingungen bleibt das saure Dichloroxymethylpurin als Kalisalz gänzlich unverändert. Einen ähnlichen Unterschied zeigen trotz sonst gleicher Constitution das neutrale Bromcaffein und das saure Bromtheobromin.

Durch Jodwasserstoffsäure wird das Dichloroxydimethylpurin ebenso leicht wie die Monomethylverbindung in die chlorfreie Base $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_2\text{O}$ verwandelt.

Oxydimethylpurin.

1 Theil des Chlorids wird mit 10 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die klare Lösung sich nicht mehr durch Freiwerden von Jod bräunt. Aus der stark auf dem Wasserbade concentrirten Lösung fällt auf Zusatz von starker Kalilauge das Oxydimethylpurin als farblose krystallinische Masse aus, welche am bequemsten mit Aether aufgenommen wird. Aus der eingedampften ätherischen Lösung krystallisirt die Base in feinen Nadeln, welche bei 112° schmelzen und die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_2\text{O}$ haben. (Gefunden: 50.93 C, 4.95 H, berechnet: 51.2 C, 4.9 H.) Die Base löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht und reagirt stark alkalisch. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich und in Alkali fast unlöslich. Charakteristisch ist das Golddoppelsalz, welches aus heissem Wasser sehr leicht in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Die Base besitzt die

Zusammensetzung eines Dimethylsarkins. Ob sie aber als solches zu betrachten ist, muss ich unentschieden lassen; denn das oben erwähnte Methylierungsprodukt des Sarkins ist in Alkalien löslich; dagegen habe ich durch Behandlung von Sarkinsilber mit Bromäthyl eine Aethylbase erhalten, welche in Alkali unlöslich ist und welche grosse Aehnlichkeit mit dem Oxydimethylpurin zeigt. Ich werde versuchen, die gleiche Base aus der Aethylharnsäure zu gewinnen und den Zusammenhang zwischen Harnsäure und Sarkin experimentell festzustellen.

Aethoxychloroxydimethylpurin.

Bei der Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge tauscht das Dichloroxydimethylpurin je nach den Bedingungen ein oder zwei Chloratome gegen Aethoxyl aus. Zur Darstellung der Monäthoxyverbindung übergiesst man das fein gepulverte Chlorid mit einem Ueberschuss von 50procentiger alkoholischer Natronlösung und erwärmt, wenn nöthig, unter Umschütteln nicht über 40°. Das Dichlorid geht dabei zum grössten Theil in Lösung; aber nach kurzer Zeit scheidet sich neben Kochsalz die Aethoxychlorverbindung als weisser Krystallbrei ab. Sobald durch öfteres Umschütteln die leicht kenntlichen Körnchen des Dichlorids verschwunden sind, kühlt man die Flüssigkeit ab, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn zur völligen Reinigung in siedendem Alkohol. Beim Abkühlen scheidet sich das Aethoxychloroxydimethylpurin häufig in sehr feinen verfilzten Nadeln ab, welche sich aber nach kurzer Zeit von selbst in schwerere körnige Krystalle umwandeln. Die letzteren schmelzen bei 160° und haben die Zusammensetzung $C_9H_{11}N_4O_2Cl$. (Gefunden: 45.1 pCt. C. 4.71 H. 22.79 N; berechnet: 44.53 C. 4.53 H, 23.09 N.)

Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Natron verwandelt sich die Verbindung in das Diäthoxydimethylpurin. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° verliert sie gleichzeitig Aethyl und Chlor und liefert das später beschriebene Trioxydimethylpurin.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt verliert sie ebenfalls Chlor und Aethyl, erleidet aber gleichzeitig eine Reduktion und verwandelt sich in das mit dem Theobromin isomere

Dioxydimethylpurin.

Beim Erhitzen mit der 10fachen Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade löst sich das Aethoxychloroxydimethylpurin ziemlich rasch und die Flüssigkeit färbt sich durch Freiwerden von Jod tief braun. Das letztere wird zweckmässig durch zeitweisen Zusatz von Jodphosphonium wieder reducirt. Sobald die Lösung dauernd farblos bleibt, ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird jetzt auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit Wasser

versetzt. Dabei scheidet sich das in der Kälte schwer lösliche Reduktionsprodukt krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden. Die Verbindung schmilzt und destillirt unzersetzt. Sie hat die Formel $C_7H_8N_4O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_4O_2$
C	46.5	46.6 pCt.
H	4.54	4.4 >
N	30.75	31.1 >

Von dem gleich zusammengesetzten Theobromin unterscheidet sich die Verbindung sehr scharf durch die Krystallform, durch die grössere Löslichkeit in Wasser und besonders durch ihr Verhalten gegen Chlor. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali in salzsaurer Lösung liefert sie keine Spur eines Alloxanabkömmlings. Sie giebt also nicht die für Caffein, Theobromin, Xanthin, ferner für die Harnsäure und ihre Methylabkömmlinge so charakteristische Murexidreaktion. In dieser Beziehung gleicht sie also dem Sarkin und den meisten zuvor beschriebenen Abkömmlingen des Methylpurins.

Durch die gleiche Reaktion unterscheidet es sich ferner von dem interessanten Körper, welchen kürzlich G. Salomon¹⁾ unter dem Namen Paraxanthin als normalen Bestandtheil des menschlichen Harns beschrieben hat und welcher ebenfalls die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_2$ zu haben scheint²⁾.

Diäthoxydimethylpurin.

Um diese Verbindung direkt aus dem Dichloroxydimethylpurin darzustellen, kocht man das letztere mit überschüssiger, alkoholischer Natronlösung kurze Zeit, bis eine Probe beim Erkalten nicht mehr das als Zwischenprodukt entstehende und in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Aethoxychloroxydimethylpurin abscheidet. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Aethoxyverbindung als braunes Oel zurück, welches beim Uebergiessen mit Wasser sofort krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Alkohol leicht und in Wasser schwer

¹⁾ Diese Berichte XVI, 195.

²⁾ Salomon berechnet zwar aus seinen analytischen Resultaten vorläufig die complizirte Formel $C_{15}H_{17}N_9O_4$. Die Zahlen passen indessen ebenso gut, wenn nicht besser, zu der einfachen Formel $C_7H_8N_4O_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden (Salomon)	Berechnet für	
		$C_7H_8N_4O_2$	$C_{15}H_{17}N_9O_4$
C	46.62	46.66	46.51 pCt.
H	4.97	4.44	4.4 >
N	31.70	31.1	32.55 >

löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen Blättchen, welche bei 126—127° schmelzen. (Gefunden: 51.79 pCt. C, 6.33 pCt. H; berechnet für $C_{11}H_{16}N_4O_3$: 52.4 pCt. C, 6.3 pCt. H.)

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, löst sich aber leicht in concentrirter Salzsäure und kann damit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 130° verliert sie dagegen beide Aethyle und verwandelt sich in das Trioxydimethylpurin. Die gleiche Umwandlung erfährt sie viel rascher mit concentrirter Schwefelsäure bei 140°.

Trioxydimethylpurin.

Erhitzt man die Diäthoxyverbindung mit 2½ Theilen concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 140° und giesst dann die Lösung in Wasser, so scheidet sich das Trioxydimethylpurin als sehr feines, fast farbloses Krystallpulver ab. Zur Analyse wurde die Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_4O_3$
C	42.6	42.86 pCt.
H	4.16	4.08 „
N	28.49	28.56 „

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung erst bei sehr hoher Temperatur. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

In Aether und Alkohol ist sie ebenfalls äusserst schwer, in Alkalien und Ammoniak dagegen leicht löslich.

Nach ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise betrachte ich die Verbindung als eine Dimethylharnsäure. Sie ist aber ganz verschieden von der Dimethylharnsäure, welche Hill durch Einwirkung von Jodmethyl auf harnsaurer Blei erhielt. Besonders deutlich tritt diese Verschiedenheit zu Tage in dem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Hill'sche Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Kochen und liefert, mit Chlor behandelt, Methylalloxan. Genau die gleiche Reaktion zeigt die zuvor als Trioxymethylpurin beschriebene Monomethylharnsäure. Dagegen wird das Trioxydimethylpurin beim Kochen mit verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung nicht oxydirt. Beim Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks scheidet sich vielmehr ein gallertartiges, schwach gelb gefärbtes Silbersalz ab. Durch Chlor oder chlorsaures Kali und Salzsäure wird die Verbindung allerdings rasch verändert und in leicht lösliche Produkte verwandelt; aber es entsteht dabei nur eine sehr kleine Menge eines alloxanähnlichen Körpers. Als Hauptprodukt wird eine in Wasser leicht lös-

liche, prachtvoll krystallisirende Verbindung gebildet, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind noch zu lückenhaft, um ein sicheres Urtheil über die Constitution der Harnsäure zu gestatten. Ich hoffe jedoch, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen und verschiebe bis dahin die weitere Discussion der That-sachen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. H. Reisenegger für die werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

90. Peter Griess: Ueber die Einführung der Diazogruppe in s. g. aromatische Para-Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In zwei in der letzten Nummer dieser Berichte erschienenen Abhandlungen, nämlich in einer von Liebermann und St. v. Kostanecki: »Ueber *p*-Azokresol« (S. 130), und in einer anderen von Emilio Nölting und Otto N. Witt: »Ueber Orthoamidoazoverbindungen« (S. 77), befinden sich einige Angaben über obigen Gegenstand, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen. In der zuerst erwähnten Abhandlung sagen die Herren Liebermann und v. Kostanecki »dass der eine von Ihnen, (Herr Liebermann), schon vor mehreren Monaten darauf aufmerksam gemacht habe, wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Azogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die Parastellung zum Phenylhydroxyl aufsuche.« Ich möchte darauf hinweisen, dass auch ich die Irrigkeit dieser Ansicht, und zwar schon viel früher, nicht allein ausgesprochen, sondern auch experimentell bewiesen habe (diese Berichte XV, S. 2190).¹⁾ In der That habe ich derselben niemals beipflichten können. Gleich nachdem ich mich überzeugt hatte, dass von den drei isomeren Diamidobenzolen, und ihren Homologen, nur die Meta-Verbindungen fähig sind, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, fand ich mich naturgemäss dazu veranlasst, auch das Verhalten von solchen bisubstituirten Benzolen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, gegen verschiedene Diazoverbindungen zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch hier eine ähnliche Gesetzmässigkeit statt findet. Ich überzeugte mich bald, dass dieses nicht der Fall ist, denn obwohl sich die erwähnte Regel beim Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin noch geltend machte, zeigte sie sich als durchaus unanwendbar bei mehreren disub-

¹⁾ Ich verweise auch auf diesbezügliche Angaben von Richard Meyer (diese Berichte XVI, 1331).

stituirten Benzolderivaten in welchen nur eine Hydroxylgruppe enthalten ist. Besonders eingehend habe ich damals das Verhalten der drei isomeren Oxybenzoesäuren gegen *p*-Diazobenzolsulfosäure geprüft, wobei sich ergab, dass nicht allein die Meta- und Ortho-Oxybenzoesäure, sondern sogar auch die Para-Oxybenzoesäure fähig ist, sich mit der genannten Diazoverbindung zu einer gut charakterisirten Azosäure zu vereinigen. Trotzdem dass ich diese letztere, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_4(SO_3H)N=N C_6H_3(OH)(COOH)$ entspricht, schon im Jahre 1876 entdeckte, habe ich mich doch, aus verschiedenen Gründen, erst vor etwa 18 Monaten veranlasst gefunden, davon eine kurze Beschreibung zu geben.¹⁾ Es erscheint mir passend, obwohl ich dieses erst später zu thun beabsichtigte, hier nun auch diese Analyse aufzuführen, welche ich von dieser Säure, schon kurz nach ihrer Entdeckung gemacht habe.

0.309 g zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 120° = 0.030 g Wasser.

0.274 g bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0.4835 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

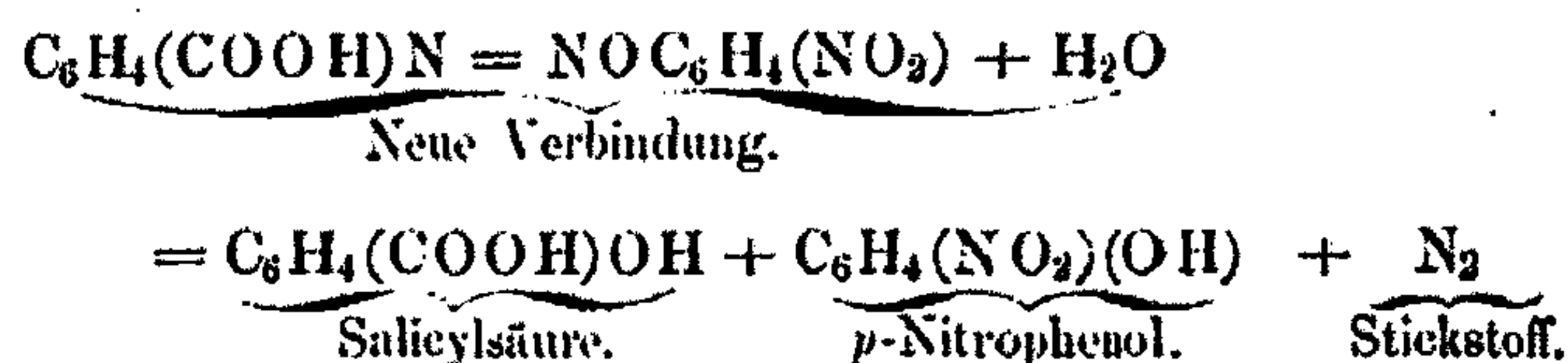
Berechnet für			Gefunden
$C_6H_4(SO_3H)N=N C_6H_3(OH)(COOH) + 2H_2O$			
C ₁₃	156	48.45	48.12 pCt.
H ₁₀	10	3.10	3.36 »
N ₂	28	8.70	— »
S	32	9.94	— »
O ₆	96	29.81	— »
	322	100.00	— »
2H ₂ O	36	10.06	10.68 »

358

Auch die Herren Emilio Nölting und O. N. Witt sagen in ihrer oben citirten Abhandlung, »dass man bisher stets angenommen habe, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole nur dann Amido- und Oxyazokörper entstehen könnten, wenn für den Eintritt der Azogruppe das Amin oder Phenol die Parastellung noch unbesetzt enthielt.« Ich irre mich wohl nicht, wenn ich annehme, dass Herr Witt an der Redaktion dieser Stelle keinen Antheil gehabt hat, denn sicher ist es ihm noch in Erinnerung geblieben, dass ich wenigstens diese Ansicht niemals getheilt, sondern dass ich sie ihm gegenüber, mündlich und brieflich, stets bekämpft habe, und ausserdem glaubte ich ihn auch durch den Augenschein von deren

¹⁾ Diese Berichte XV, 2190.

Unhaltbarkeit überzeugen zu können, indem ich ihm schon vor länger als 6 Jahren die zuvor erwähnte, durch Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf *p*-Oxybenzoëssäure erhaltene Azosäure zur Berücksichtigung übergab. Es liegt nicht in meiner Absicht an diesem Orte auch noch auf einige andere vermittelst der *p*-Oxybenzoëssäure erhaltenen Azosäuren näher einzugehen, doch möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um noch auf das eigenthümliche Verhalten des *p*-Nitrophenols gegen Diazoverbindungen kurz aufmerksam zu machen. Dasselbe ist nämlich zwar ebenfalls fähig sich mit gewissen Diazoverbindungen direkt zu vereinigen, jedoch zeigen die so sich bildenden Körper keineswegs, wie es diejenigen thun, welche auf gleiche Weise aus *o*-Nitrophenol entstehen, den Charakter von Azoverbindungen, sondern es sind dieselben vielmehr noch als Diazoverbindungen zu betrachten, welche bezüglich ihrer näheren Constitution den Diazoamidoverbindungen zur Seite gestellt werden können. Nur über die durch Vereinigung von *o*-Diazobenzoëssäure mit *p*-Nitrophenol entstehende Verbindung, welcher die Formel $C_6H_4(COOH)N = NOC_6H_4(NO_2)$ zukommt, mögen hier einige Angaben Platz finden. Ihre Darstellung geschieht, indem man *p*-Nitrophenol in kalter, möglichst concentrirter, schwach alkalischer Lösung, mit einer ihm äquivalenten Menge, in möglichst wenig Wasser gelöster, salpetersaurer *o*-Diazobenzoëssäure zusammenbringt, und die Mischung hernach mit Essigsäure stark ansäuert, durch welche die neue Verbindung, zum grössten Theile, sofort krystallinisch ausgeschieden wird. Dieselbe ist in kaltem Alkohol, ohne eine Veränderung zu erleiden, ziemlich leicht löslich, und schießt beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung in kleinen, fast ganz weissen Blättchen an, welche beim Erhitzen lebhaft explodiren. In Aether ist sie ganz unlöslich. Durch kochendes Wasser wird sie sofort, unter Stickgasentwicklung nach folgender Gleichung zersetzt:



Eine der eben beschriebenen analog constituirte, jedoch viel weniger beständige Verbindung, entsteht, wenn salpetersaures Diazobenzol in der angegebenen Weise mit *o*-Nitrophenol zusammengebracht wird, auf welche Thatsache mich Herr Caro schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht hat. Nähere Angaben über diese Verbindung werde ich, mit Erlaubniss des Herrn Caro, erst bei einer späteren Gelegenheit zu machen suchen, wo ich dann auch noch mehrere andere zu dieser Klasse gehörige Körper zu beschreiben

gedenke. Bemerken möchte ich nur noch, dass die *p*-Diazobenzol-sulfosäure und mehrere andere Diazosulfosäuren, welche ich in dieser Richtung untersucht habe, sich in keiner Weise mit *p*-Nitrophenol direct zu vereinigen scheinen. Ueberhaupt möchte ich hier hervorheben, dass ich sogar sehr häufig beobachtet habe, dass verschiedene Diazoverbindungen gegen ein und dasselbe Phenol, oder gegen ein und dieselbe Amidoverbindung ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. So ist z. B. auch die Para-Diazophenolsulfosäure nicht fähig, sich mit gewöhnlichem Phenol zu verbinden, obwohl letzteres mit fast allen anderen Diazoverbindungen mit der grössten Leichtigkeit Oxyazokörper zu liefern vermag. In wie weit diese Abweichungen auf die Verschiedenheit in der Constitution dieser Diazoverbindungen zurückzuführen sind, hoffe ich ebenfalls später näher erörtern zu können.

91. Jean Krutwig: Trennung von Jod und Chlor auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Wir besitzen ausgezeichnete Methoden zur Erkennung und Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom. Ich erwähne hier: 1) die von Grange mittelst Untersalpetersäure¹⁾; 2) die von Fresenius durch eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure²⁾; 3) die von Donath durch Chromsäurelösung³⁾; 4) die von Dufflos durch Destillation mit Eisenchlorid; 5) die Fällung als Kupferjodür⁴⁾; 6) die Fällung als Palladiumjodür⁵⁾ (Lassaigne); 7) die als Thalliumjodür⁶⁾. Jedoch haben die meisten dieser Methoden den Nachtheil, dass sie zur Ausführung ziemlich viel Zeit in Anspruch nehmen, entweder durch Aufstellung von Apparaten oder durch langsame Bildung der Niederschläge.

Deshalb glaube ich folgende Methode zur Trennung von Chlor und Jod empfehlen zu dürfen, da sie den Vortheil hat leicht und schnell ausführbar zu sein.

¹⁾ Grange, Journ. für prakt. Chemie 55 (167).

²⁾ Fresenius, Quantitative chemische Analyse.

³⁾ Donath, Zeitschrift für analytische Chemie 19 (19).

⁴⁾ Mohr, Zeitschrift für analytische Chemie 12 (366); Rammelsberg, diese Berichte VII, (544).

⁵⁾ Lassaigne, Journ. de chim. med. 11 (57).

⁶⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 11 (397).

Erhitzt man ein trockenes Gemisch von Jodkalium und Kaliumbichromat (in Ueberschuss), so geht das Jod vollständig heraus und es bleibt Chromoxyd, chromsaures Kalium und Kaliumbichromat zurück. Folgende Gleichung erläutert die Zersetzung:



Diesen Versuch führte ich auf folgende Weise aus:

Das käufliche Jodkalium und ebenso das Kaliumbichromat wurden vorher unkrystallisiert, geschmolzen und gepulvert. Das Jodkalium wurde in einem Porcellantiegel gewogen, die sechsfache Menge Kaliumbichromat hinzugefügt, mit dem Jodkalium innig gemengt und der Tiegel wieder gewogen. Man erhitzt alsdann den Tiegel schwach über einer Lampe bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Nach ungefähr einer halben Stunde nicht zu starken Erhitzens ist das Jod völlig ausgetrieben. Der Tiegel wird wieder gewogen; die Quantität Jod wird durch den Gewichtsverlust angegeben.

Jodkalium angewendet	Gewichtsverlust an Jod gefunden	Gewichtsverlust berechnet
0.6910	0.5240	0.5280
0.6031	0.4581	0.4600

Es lässt sich auch die Quantität Jod durch das Gewicht des gebildeten Chromoxyds ermitteln. Dieses geschieht auf folgende Weise.

Man bringt die geschmolzene Masse in ein Becherglas, behandelt sie mit Wasser und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Es lösen sich das Kaliumchromat und das Kaliumbichromat ziemlich schnell auf. Das zurückgebliebene Chromoxyd, welches eine schöne dunkelgrüne Farbe besitzt, wird abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Jodkalium angewendet	Chromoxyd gefunden	Berechnet
0.2810	0.0428	0.0433
0.2215	0.0340	0.0341
1.7128	0.2620	0.2640

Chlornatrium dagegen wird von Kaliumbichromat nicht angegriffen.

Man kann also ein Gemisch von Jodkalium und Chlornatrium trennen indem man das Gemisch beider Salze mit Kaliumbichromat im Porcellantiegel erhitzt. Das Jod lässt sich durch Gewichtsverlust oder durch Wiegen des gebildeten Chromoxyds bestimmen. In der von Chromoxyd abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird das Chlornatrium durch Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber gewogen.

Analyse I.		
a. JK angewendet	Cr ₂ O ₃ gefunden	berechnet
0.2810	0.0438	0.0433
b. NaCl angewendet	AgCl gefunden	berechnet
0.1085	0.2640	0.2660

Analyse II.

a. JK angewendet	Cr ₂ O ₃ gefunden	Cr ₂ O ₃ berechnet
0.3808	0.0580	0.0586
b. NaCl angewendet	AgCl gefunden	AgCl berechnet
0.2238	0.5500	0.5484.

Ich beabsichtige die Einwirkung von Kaliumbichromat auf Bromide, Chloride und Jodide anderer Metalle zu untersuchen.

Lüttich, Laboratorium der Bergschule.

92. R. Nietzki: Ueber Paramidoacetanilid und über einige neue Azokörper.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Es scheint bisher nicht gelungen zu sein, nitrirte Acetylderivate aromatischer Amine durch Reduktion in die entsprechenden Amido-derivate überzuführen.

Hobrecker¹⁾, welcher das Paranitracetanilid reducirte, erhielt Paraphenyldiamin und Essigsäure, während die Reduktion des Orthonitroparacetoluids ihn zu einer sogenannten Anhydrobase führte. Ich habe nun gefunden, dass sich das Nitracetanilid sehr leicht in das Amidoacetanilid (Monacetylparaphenyldiamin) überführen lässt, und dass es dabei nur auf die richtige Wahl des Reduktionsmittels ankommt.

Die Resultate Hobrecker's sind leicht durch den Umstand zu erklären, dass dieser Chemiker mit Zinn und Salzsäure reducirte, und dass Letztere die gebildete Acetylbase ziemlich leicht verseift.

Nimmt man dagegen die Reduktion in bekannter Weise mit Eisen und wenig Essigsäure vor, so entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit heissem Wasser der Masse entzogen werden kann.

Man versetzt am besten die Masse nach vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, dass sie eben alkalisch reagirt, und alles gelöste Eisen in Form von Carbonat ausgeschieden ist, und kocht dann mit Wasser aus. Aus dem filtrirten Auszug krystallisiren beim Erkalten lange, meist etwas bräunlich gefärbte Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Beihülfe von etwas Thierkohle fast farblos erhalten lassen.

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

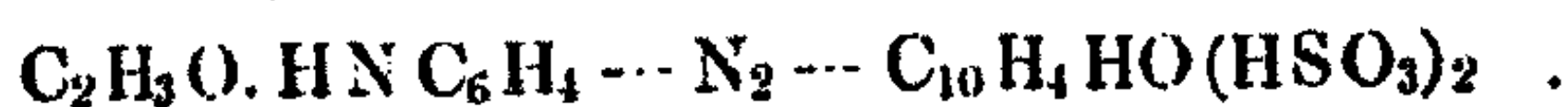
Das Paramidoacetanilid löst sich schwierig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, so dass seine heissgesättigte Lösung zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Es krystallisirt in büschelförmig gruppirten, dünnen centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 161° C. Alkohol und Aether lösen es mit grosser Leichtigkeit. Seiner Zusammensetzung entsprechend, besitzt es die Eigenschaften einer einsäurigen Base. Mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platindoppelsalz, dessen Analyse die vermuthete Zusammensetzung bestätigte:

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \\ NH \end{smallmatrix} C_2H_3O) (HCl)_2 PtCl_4$		
Pt	27.66	27.35 pCt.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird das Amidoacetanilid sehr leicht in Essigsäure und Paraphenylendiamin zerlegt.

In ähnlicher Weise, wie Herr Wallach¹⁾ dieses unlängst mit dem Monacetylmetyphenylendiamin ausführte, lässt sich mit Hilfe des vorliegenden Körpers eine grosse Zahl von neuen Azofarbstoffen darstellen. In der Parareihe beanspruchen jedoch einige Körper ein höheres Interesse, weil ihnen eine fast reine blaue Farbe zukommt.

Verwandelt man das Amidoacetanilid in Diazoacetanilid, und trägt dieses in eine alkalische Lösung von β -Naphtholdisulfosäure ein, so erhält man einen, in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden scharlachrothen Farbstoff, welchem offenbar die Zusammensetzung



zukommt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich daraus leicht die Acetylgruppe in Form von Essigsäure entfernen. Es entsteht ein bordeauxrother Farbstoff, welcher sich wieder in eine Diazo-Verbindung verwandeln lässt.

Wird diese wieder mit β -Naphtholdisulfosäure (in beiden Fällen wurde die spiritusunlösliche Modifikation angewandt) combinirt, so entsteht ein in grünschillernden Nadeln krystallisirender Körper, welcher Wolle und Seide tief indigblau färbt.

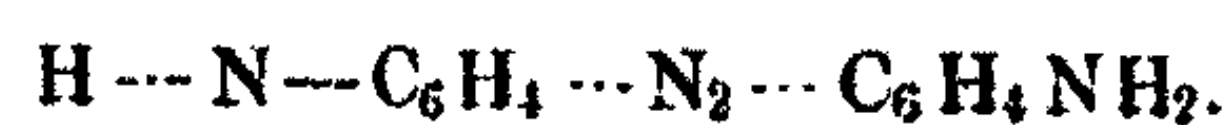
Leider steht einer technischen Verwendung dieses Farbstoffs seine grosse Lichtempfindlichkeit entgegen. Einige Stunden am direkten Sonnenlicht genügen schon, um die blaue Farbe in ein bräunliches Violett überzuführen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2825.

Versetzt man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem Diazoacetanilid mit Anilin, so scheidet sich eine hochgelb gefärbte Diazoamidoverbindung ab, die sich durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin leicht in die entsprechende Amidazo-Verbindung verwandeln lässt. Der entstehende Körper wurde in Form des Chlorhydrats mit verdünnter Salzsäure von dem Anilinüberschuss getrennt, dieses in die Base verwandelt, und letztere wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene Acetyldiamidoazobenzol bildet hellgelbe goldglänzende Blättchen von Schmelzpunkt 212° C.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	67.14	67.01 pCt.
H	5.51	6.0 »
N	22.04	22.80 »

Säuren färben den Körper, analog dem Amidoazobenzol, roth.

Das Chlorhydrat, welches beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base, mit Salzsäure, in Form silbergrauer Blättchen ausfällt, zeigt die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{HCl}$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.22	12.50 pCt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Acetyldiamidoazobenzol in das bei 235° schmelzende symmetrische Paradiamidoazobenzol übergeführt.

Dieser Körper ist kürzlich von Mixer¹⁾ auf anderem Wege dargestellt worden. Da mir die Originalarbeit von Mixer für den Augenblick nicht zugänglich ist, möchte ich der im Referate gegebenen Beschreibung des Körpers noch einiges hinzufügen. Das Paradiamidoazobenzol (*p*-Azoanilin von Mixer) krystallisiert aus verdünntem Alkohol in flachen, langen, goldgelben Nadeln, ist leicht in Alkohol, schwierig in Benzol und Ligroin löslich. Es bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die zweisäurigen roth, die einsäurigen dagegen grün gefärbt sind. Man beobachtet diesen Farbenwechsel leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Base vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Farbe geht alsdann allmählich durch dunkelgrün in roth über.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2927.

Das zweisäurige Chlorhydrat fällt auf Zusatz eines Salzsäureüberschusses zur alkoholischen Lösung in Form von grünschillernden, fast schwarzen Nadeln aus. Der Chlorgehalt entsprach der Formel: $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24.91	24.40 pCt.

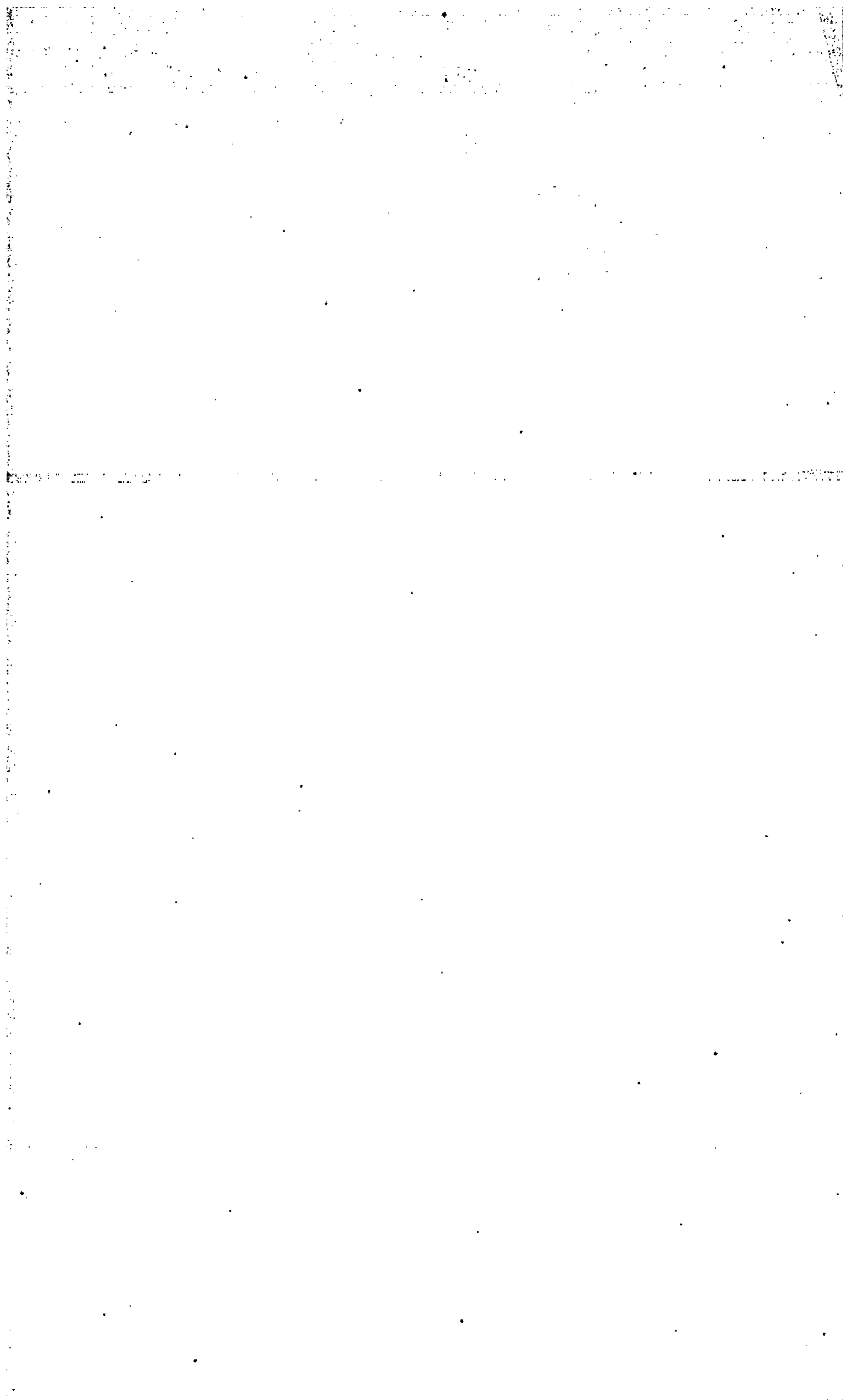
Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Base dunkelgrün gefärbt.

Wiesbaden. Organisches Laboratorium von Dr. C. Schmidt.

Berichtigungen:

- Jahrg. XVII, No. 1, S. 31, Z. 15 v. u. lies: »Rohransatz« statt »Rohrumsatz«.
 » » » 1, » 32, » 2 v. u. lies: »schr« statt »sieh«.
 » » » 1, » 36, » 4 v. o. ist hinter »Widersprüche« ein Semikolon
 zu setzen.
 » » » 1, » 36, » 32 v. o. lies: »Ueberspritzen« statt »Ueberhitzen«.
 » » » 1, » 39, » 25 v. o. lies: »qualitative« statt »quantitative«.
 » » » 1, » 40, » 13 v. o. lies: »anheftet« statt »anhaftet«.
 » » » 1, » 95, » 4 v. u. lies: »die nachstehend beschriebene« statt
 »wie nachstehend beschrieben«.
 » » » 1, » 96, » 1 v. o. lies: »Sauerstoffverbindungen«
 statt »Sauerstoffverbindung«.
 » » » 1, » 96, » 11 v. u. lies: »Das Kupferoxyd entschweifelt etc.«
 statt »Das Kupferoxyd wird in
 einigen Minuten entschweifelt«.
 » » » 1, » 97, » 10 v. u. lies: »fand sich Zinn« statt »findet sich
 Zinn«.
 » » » 1, » 97, » 4 v. u. lies: »Fand sich kein Niederschlag« (von
 Zinnsäure) statt »Bildet sich kein
 Niederschlag«.
 » » » 2, » 226, » 13 v. u. lies: » $C_{18}H_{12}N_4$ « statt » $C_{18}H_{14}N_4$ «.
 » » » 2, » 226, » 2 u. 3 v. u. lies: »alkalische Lösung« statt »al-
 koholische Lösung«.
 » » » 2, » 229, » 3 v. o. lies: » 0° « statt »procentiger«.
 » » » 2, » 229, » 7 v. u. lies: »schwerlösliche« statt »fest«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Februar 1884 im Saale der
 Bauakademie am Schinkelplatz.



Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
André, G., Ueber die Bildungswärme der Quecksilberoxychloride	97	Louguine, W., Bestimmung der Verbrennungswärme einiger Ketone und zweier Aether der Kohlensäure	96
Auervon Welsbach, Carl, Ueber die Erden des Gadolinit von Ytterby	105	Lunge, G. u. Naef, P., Ueber die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern	100
Baubigny, H., Ueber die Darstellung von reinem schwefelsauren Chromoxyd	104	Nicol, W. W. J., Ueber Gleichgewicht in Salzlösungen	97
—, Bestimmung des Aequivalentgewichts des Chroms mittelst dessen Sulfats	99	Pfordten, Otto, Freiherr v. d., Beiträge zur Kenntniss des Molybdäns und Wolframs	104
Berthelot, Ueber die Bildungswärme der Fluoride	96	Rousseau, G. u. Bruneau, B., Ueber eine neue Bereitungsverfahren des übermangansauren Baryums	104
Evans, Franklin P., u. Ramsay, William, Die Halogenverbindungen des Selens	101	Stacowicz, T., Ueber die spezifische Wärme des Wasserstoffs	95
Forcrand de, Umwandlung des Glyoxals in Glycolsäure	96	Tomasi, D., Ueber die Bildungswärme der löslichen Fluoride und das Gesetz der thermischen Constanten der Substitution	95
Friedel, C., Untersuchungen über die Verbrennung des Diamanten	99	Velten, A. W., Die spezifische Wärme des Wassers	95
Gernez, D., Ueber die Entwicklung der perlmutterartigen Kristalle des Schwefels	99	Wroblewski, Die Verflüssigung des Wasserstoffs	99
Gibbs, Wolcott, Untersuchungen über die zusammengesetzten unorganischen Säuren	101	Organische Chemie.	
Gorgeu, Al., Ueber ein chlorhaltiges Silicat des Mangans	104	Bellmann, Th., Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Kocmenaminsäure	106
Grimaux, Ed., Ueber Eisenoxydäthylat und colloidales Eisenoxydhydrat	104	Canzoneri, F., Studien über das Thapsiabarz	111
Guntz, Ueber das Antimonfluorid	97	Fauconnier, A. d., Ueber das zweite Anhydrid des Mannits	108
—, Ueber die Transformationswärme des prismatischen Antimontrioxyds in die octaëdrische Modifikation	97	Grimaux, E., Ueber ein aus Amidobenzoesäure bereitetes stickstoffhaltiges Colloid	109
Jannettaz, Ed., Notiz über die Beobachtungen Spring's	98	Henninger, A., Ueber die durch Ameisensäure entstehenden Reduktionsprodukte des Erythrits	107
—, Notiz über die Entwicklung der achiefrigen Struktur in comprimierten Substanzen	98	Kretschy, M., Untersuchungen über die Kynurensäure	110
Isambert, Ueber die Erscheinungen der Dissociation	96	Louise, E., Ueber ein aromatisches Diketon	109
Kosmann, B., Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff	100	Mazzara, G., Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure	109
Lemoine, G., Neue Schwefelsalze, welche sich vom Phosphortrisulfid herleiten	99		

	Seite		Seite
Mazzara, G., Monochloressigsaures und dichloressigsaures Chinin . . .	111	Marcano, V., Ueber die Bildung erheblicher Quantitäten Alkohol bei der Brodghührung	118
— u. Possetto, G., Ueber die Einwirkung des Benzylchlorids auf Chinin	111	Richet, Ch., Vergleichung der Metalle in ihrer toxischen Wirkung auf die Microben	112
Oechsner de Coninck, Ueber das Lutidin aus Steinkohlentheer	110	Sorot, J. L., Ueber das Absorptionsspectrum des Blutes im violetten und ultravioletten Theil . .	111
Paternò, E., Ueber das Cymol aus Homocuminsäure	109	Weyl, Th., Physiologische und chemische Studien an Torpedo .	114
— u. Oliveri, V., Fluorbenzol und Fluortoluol	109		
Rasinski, F., Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrom als eine neue Methode zur Untersuchung der Gemengtheile des Erdöls	105		
Salomon, F., Zur Abwehr	108		
Warder, Weinstein-saure Antimon-salze	105		

Physiologische Chemie.

Bodländer, Guido, Die Ausscheidung aufgenommenen Weingeistes aus dem Körper	115	Atkinson, Alex. J., Volumetrische Bestimmung des Mangans	118
Bourquelot, Em., Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften der Maltose	118	Gasparin, P. de, Notiz über die Verbreitung, Assimilation und Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde	120
Coppola, F., Umwandlungen der Fluorbenzoesäuren im thierischen Organismus	115	Kayser, R., Zur Bestimmung der Weinstein-säure im Weine	119
Cyon, E. de, Die Wirkung hohen atmosphärischen Druckes auf den thierischen Organismus	118	Leeds, Albert R., Ueber die Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwassern nach den Methoden, welche auf der Reduktion des Kaliumpermanganats beruhen	119
Gréhant und Quinquaud, Bestimmung von Chloroform im Blut eines anästhesirten Thieres	114	Loges, G., Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung der Härte des Wassers mit Seifenlösung . .	118
Lépine, R. u. Guérin, G., Ueber den Ursprung des schwer oxydirbaren Schwefels im Harn	112	Magnier de la Source, L., Ueber den Einfluss des Gypsen auf die Zusammensetzung und die chemischen Charaktere des Weins . . .	120
Lillienfeld, Albert, Untersuchungen über den Gaswechsel fiebender Thiere	112	Tenney, Frank, Versuche über die Bestimmung des Bleies als Bleihyperoxyd durch Elektrolyse . .	118
		Thomson, Robert T., Ueber die Verwendung von Lackmus, Rosol-säure, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthalein als Indicatoren	116

Analytische Chemie.

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Body, Michel, Scheidung von Metallen aus Mineralien mit Hilfe der Elektrolyse und Amalgamation. (D. P. 24876/1888)	122	zur Reinigung des Glycerins von Salzen, flüchtigen Säuren und dergleichen. (D. P. 24994/1888)	124
Braunschweigische Maschinenbauanstalt (vorm. F. Seele & Co.) in Braunschweig. Gewinnung des Zuckers aus Melasse u. s. w. (D. P. 25876/1888)	124	Muth, E., Herstellung von Ammonium-Albumin zur Leimung bei der Papierfabrikation. (D. P. 25757/1888)	125
Casamajor, P., Filtriren von Zuckerslösungen. (Engl. P. 257/1883)	124	Rocour, Georges, Verarbeitung des nach dem Patente No. 21240 hergestellten Phosphorlechs. (D. P. 25258/1882)	121
Elbers, A. D., Entschwefelung von Schlackenwolle durch Erhitzen im comprimierten Zustande. (D. P. 25627/1883)	123	Roth, Ludwig, Herstellung von Cement durch Brennen von Carnallit mit thonerde-, kieselensäure- und kalkhaltigen Materialien. (D. P. 25982/1883)	122
Frank, A., Verfahren und Apparate zur Desinfektion mittelst Broms und der Verbindungen des Broms mit Chlor und Jod. (D. P. 25710/1883)	123	Seiler, L., Herstellung von dunkelbraunem, sogenanntem Creussener Steinzeug. (D. P. 25649/1883)	122
Heinemann, Härten und Färben von natürlichem Gyps. (D. P. 25983/1883)	122	Starck, Ludwig, Anwendung von Moostorf als Beimengung zu Petroleum, Oelen und dergleichen bei deren Destillation, Bleichung und bei der Russgewinnung daraus. (D. P. 25995/1883)	128
Marix, Arthur, Behandlung von Fetten und Oelen, um deren Zerlegung zu bewirken. (D. P. 25826/1883)	124	Urquhart, D., u. Rowell, W. A., Gleichzeitige Gewinnung von Strontiumcarbonat und Natriumsulfat. (D. P. 26241/1883)	131
Moldenhauer, Carl, und Heinzerling, Chr., Verfahren			

Sitzung vom 25. Februar 1884.

Vorsitzender: Hr. A. Geyger.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Adolf Görz, Berlin;
Hugo v. Loden, Aachen;
James Hulme, Manchester;
Godfrey Lowell Cabot, Zürich;
Dr. Peter Friedr. Müller, Urdingen a/Rh.;
Wilhelm Muthmann, }
Hans Niedmann, } München;
Georg Rhode, }
Paul Simons, }
Hugo Jaekel, Zürich;
Heinrich Baum, Mannheim;
Arthur G. Green, London;
Henry Trimble, Philadelphia;
Josef Klaudi, Wien;
Stanislaus von Kostanecki, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

G. Neuhoff,
F. Gildemeister,
St. Wyndham,
E. Wissmann,
H. Merklin,
R. Zeeh,
F. Gauhe,
G. Cropp,
L. Scherbel,
P. Springsfeld,
C. Nicolaysen,
Fr. Bolzano,
A. Christ,
A. Müller,
M. Ferko,
P. Mielcke,
C. Wenzlin,
P. Mohr,
R. Mertens,
K. Mennesmann,
W. Slesseln,

in Freiburg i./B. (durch A. Claus und
C. Willgerodt);

Dr. Andreas Fock, Berlin (durch A. Beer und A. Müller);
 Johann Effront, Zürich (durch V. Merz und A. Weber);
 Dr. Ernst Täuber, chem. Labor. der Univers. Erlangen
 (durch E. Fischer und H. Reisenegger);
 G. Gissel, chem. Labor. der techn. Hochschule, Darmstadt.
 (durch W. Städel und R. Ihle);
 Carl Hazura, } techn. Hochschule Wien (durch A. Bauer
 Paul Julius, } und R. Benedikt);
 Dr. Josef Mayerhofer, Labor. f. angew. Chemie, Erlangen
 (durch Eug. Schobig und J. F. Holtz);
 Alfred K. Mossou, 38 Falkner Street, Liverpool (durch
 L. Darmstaedter und J. F. Holtz);
 Richard Seifert, }
 Georg Tauber, } Assistenten,
 Ludwig von Eye, }
 Albin Jentzsch, } chem. Labor. des
 George Koch, } Polytechnik. Dresden
 Hugo May, } (durch R. Schmitt und
 Wilhelm Nauck, } W. Hempel).
 Otto Schönherr,
 Alfred Retter,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redig. von M. Nevole,
 VIII, No. 5.
 1554. Hjelt, Edv. Ueber zwei neue lactogebende, ungesättigte Säuren.
 Sep.-Abdr.
 1606. Schwalbe, B. Das Griechische in Beziehung zur wissenschaftlichen
 Nomenklatur. Sep.-Abdr.
 1607. Капопникова, И. И. Матеріалы по вопросу о влияніи
 строения на свѣтопреломляющую Способность органи-
 ческихъ соединений. Казань 1880.
 1608. — —. О соотношеніяхъ между составомъ и свѣтопре-
 ломляющей способностью химическихъ Соединеній.
 Казань 1883.
 1609. Флавицкаго, Флавіана. Изслѣдованіе естествен-
 ныхъ смолъ Разныхъ хвойныхъ. Казань 1883.
 1610. Густавсона, Г. Органическія соединенія въ ихъ отно-
 шеніяхъ къ галлоиднымъ солямъ алюминія. Москва
 1883.

Der Vorsitzende:
 A. Geyger.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

98. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Azo- und Disazoverbindungen der Kresole¹⁾.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Azoverbindungen der Kresole ist bis jetzt wenig bekannt. Es liegt nur eine Angabe von Mazzara²⁾ über das Phenylazoparakresol vor, $C_6H_5N=N-C_6H_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1), welches durch Vermischen von salpetersaurem Anilin, Kaliumnitrit und Parakresol in sehr verdünnter, wässriger Lösung erhalten, aber nicht näher untersucht wurde, und eine Notiz von Stebbins³⁾ über Phenylazokresolsulfonsäure (aus Steinkohlentheerkresol).

Es schien uns demnach von einigem Interesse, die Untersuchung dieser Körper aufzunehmen. Das Parakresol, in dem das sonst durch die Azogruppe ersetzte Wasserstoffatom durch ein Methyl vertreten ist, musste sich voraussichtlich anders verhalten als wie seine beiden Isomeren.

Dies hat sich denn auch im Laufe der Untersuchung bestätigt. Wir lassen hier zunächst eine kurze Zusammenfassung unserer Resultate folgen und werden dann unsere Versuche im Einzelnen beschreiben.

Parakresol verbindet sich mit Diazoverbindungen mit derselben Leichtigkeit, wie die nicht in der Parastellung substituirten Phenole. Der Diazorest ($C_6H_5N=N-$, $C_6H_4\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N} \end{matrix}$ u. s. w.) geht zum Hydroxyl in die Orthostellung.

Disazoverbindungen liessen sich nicht erhalten.

Eine Nitrosoverbindung darzustellen, gelang ebenfalls bis jetzt noch nicht.

Ortho- und Metakresol geben mit Diazoverbindungen Oxyazokörper, in denen die Azogruppe die Parastellung dem Hydroxyl gegenüber einnimmt.

¹⁾ Obige Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium im Sommer 1882 angefangen und im Sommer 1883 vollendet. Die Resultate sind dem Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse in den Sitzungen vom 13. December 1882, 14. Februar, 13. Juni, 11. Juli 1883 kurz mitgetheilt und auch im *Moniteur scientifique* 1883, sowie in der *Chemiker-Zeitung* abgedruckt worden.

²⁾ *Gazzetta chimica italiana* Bd. IX, S. 424; diese Berichte XII, 2367.

³⁾ Diese Berichte XIII, 718.

Beide liefern mit Leichtigkeit Disazoverbindungen. In diesen sowohl als in dem Griess'schen Phenylidiazophenol stehen die beiden Azogruppen zu dem Hydroxyl in Para und Ortho, also in Meta zu einander. Die Nitrosoverbindungen lassen sich ebenfalls ohne Schwierigkeit darstellen; die Nitrosogruppe nimmt dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung ein ¹⁾.

I. Azoverbindungen des Parakresols.

Phenylazoparakresol, $C_6H_5N=N-C_6H_3(OH)(CH_3)$. Zur Darstellung dieses Körpers modificirten wir das Verfahren von Mazzara in der Weise, dass wir zuerst Diazobenzolchlorid darstellten und dieses in eine stark alkalische Lösung von Parakresol einfließen liessen. Beide wurden durch darin schwimmendes Eis gekühlt. Wir wandten z. B. an:

Anilin	20 g
Salzsäure von 30 pCt.	52 g
Wasser	400—450 cm ³
Titrierte Natriumnitritlösung, entsprechend	15 g NaNO ₂

andererseits:

Parakresol	22 g,
----------------------	-------

gelöst in überschüssiger Natronlauge und auf etwa 500 cm verdünnt. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten schied sich sofort ein orangegelber Niederschlag ab, der sich beim Stehen vermehrte und nach 24 Stunden abfiltrirt wurde. Derselbe ist freies Phenylazoparakresol und krystallisirt aus Benzol oder Benzol und Ligroin in schönen, orangegelben Blättchen, die den von Mazzara für Phenylazoparakresol angegebenen Schmelzpunkt 108—109° besitzen.

Wir glaubten zuerst, dass hier eine Disazoverbindung vorläge, aber dies ist nicht der Fall, wie die Stickstoffbestimmung und später auch die Reduktion zeigte.

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5N=N-C_6H_3OH$	$(C_6H_5N=N)_2C_7H_5OH$	
N	13.21	12.90 pCt.

Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine mit der obigen identische Substanz gefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Schmierer und Nebenprodukte bilden sich gar nicht, so dass die Ausbeute der theoretischen fast gleichkommt.

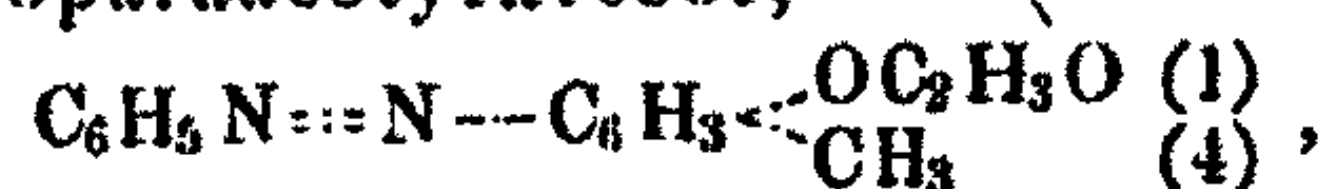
¹⁾ Das Nitrosometakresol ist seither von Bertoni (Gazzetta chimica XII, 302; diese Berichte XVI, 242) beschrieben worden; wir haben dasselbe in Folge dessen nicht weiter untersucht.

Sowohl der direkt ausgeschiedene wie der aus der alkalischen Lösung gefällte Antheil lösen sich wenig in concentrirten, leicht in verdünnten, warmen Alkalien.

Eine Disazoverbindung des Parakresols darzustellen, gelang nicht, weder durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Parakresol, noch durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf in Alkali gelöstes Phenylazoparakresol. Man erhält in beiden Fällen letzteren Körper, verunreinigt durch die Zersetzungsprodukte des Diazobenzolchlorids; nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte er jedoch den Schmelzpunkt 108° und ergab bei der Analyse 13.01 pCt. Stickstoff.

Bei einem Versuche haben wir z. B. das Phenylazoparakresol (7 g) in verdünnter Natronlauge vollständig gelöst, dann nach dem Erkalten und Hinzufügen von Eis das aus 3 g Anilin bereitete Diazobenzolchlorid eingetragen. Obgleich die Temperatur auf 0° gehalten wurde, entwickelte sich sofort Stickstoff und schied sich Harz aus. Nach 2 Tagen war alle Diazoverbindung zersetzt. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat angesäuert. Aus demselben erhielten wir 4 g Phenylazoparakresol zurück. Der Niederschlag war harzig, und aus demselben liess sich nichts anderes als noch ein wenig Phenylazoparakresol isoliren.

Phenylazoparaacetylkresol,

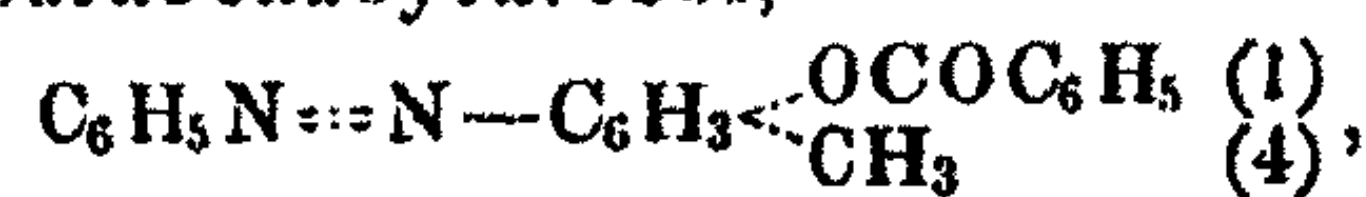


erhält man leicht durch Erwärmen des obigen Körpers mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in kleinem Ueberschusse. Man giesst in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol um und erhält so feine, gelbe Nadeln, die bei $67-68^{\circ}$ schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	70.82	70.51 pCt.
H	6.51	5.69 >
N	11.02	10.79 >

Das Acetylderivat ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton. Carbonate verseifen es nur langsam, Alkalien schneller; am besten gelingt die Verseifung mit alkoholischer Salzsäure. Das regenerirte Phenylazoparakresol zeigt alle Eigenschaften der Ausgangssubstanz.

Phenylazoparabenzoylkresol,

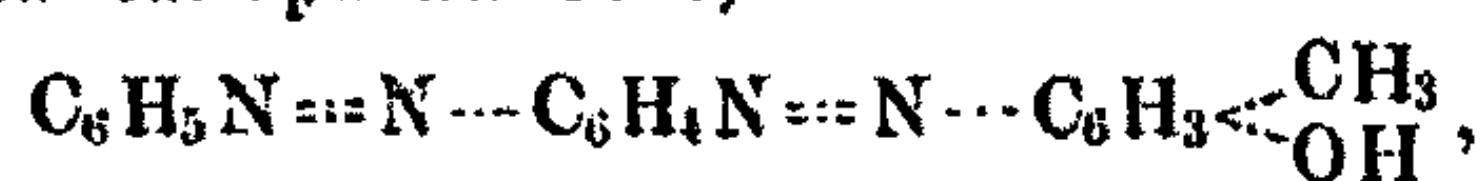


wird erhalten durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet; die Reaktion kann man auch in ätherischer oder Benzollösung vornehmen.

Gelbe Nadeln, bei 113° schmelzend, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol löslich, leicht in Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen. Wird von Carbonaten gar nicht, von Alkalien nur schwierig angegriffen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.86	8.94 pCt.

Azobenzolazoparakresol,



bildet sich nicht ganz so leicht wie das entsprechende Anilinderivat, und die vollständige Diazotirung des Amidoazobenzols bietet einige Schwierigkeiten.

Am besten vertheilt man salzsaures Amidoazobenzol in etwas Alkohol, fügt noch ein Molekül Salzsäure hinzu, giesst sodann in Wasser, kühlt mit Eis und setzt unter fortwährendem Schütteln das Natriumnitrit hinzu. Hat man freies Amidoazobenzol, so löst man es in möglichst wenig heissem Alkohol, setzt 2 Moleküle Salzsäure hinzu und verfährt sonst wie oben. Man lässt einige Zeit stehen und giesst alsdann in die gekühlte, alkalische Lösung des Parakresols. Nach einigen Stunden erwärmt man zur Beendigung der Reaktion. Der Azokörper, der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, scheidet sich ab und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine, braune Nadeln, bei 160° schmelzend, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Alkalien nehmen ihn in der Kälte gar nicht, in der Hitze wenig auf; Schwefelsäure löst ihn unzersetzt mit rothvioletter Farbe.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.87 pCt.



wird in absolut derselben Weise wie die entsprechende Phenylverbindung dargestellt.

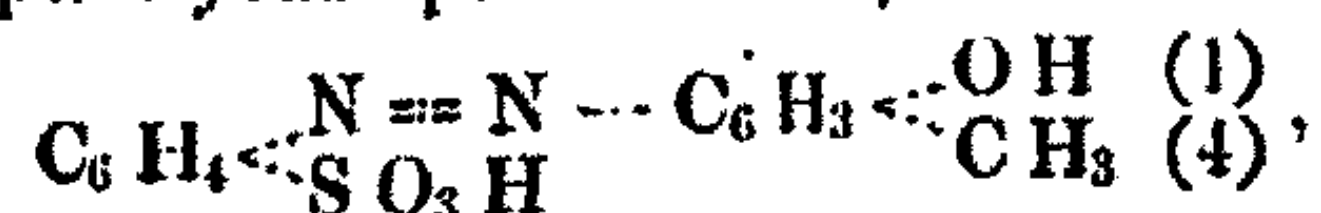
Krystallisirt aus Toluol in röthlichen Krystallen oder gelben Täfelchen, die bei 112—113° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ebenso in Aether, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.39	12.45 pCt.

Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig krystallisirt gelbe Nadeln, Schmp. 91°, die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nadelchen, die bei 95° schmelzen.

Wie wir weiter unten zeigen werden, entsteht dasselbe Azokresol aus dem Amidoazoparatoluol von Witt und Noelting¹⁾, dessen Constitution bekannt ist; hierdurch wird die aus der Reduktion abgeleitete Formel der Azoparakresolverbindungen bestätigt.

Parasulfophenylazoparakresol,



erhält man leicht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfonsäure auf alkalisches Parakresol.

Man löst in Wasser 200—300 cem:

Natronhydrat (100 pCt.)	8 g
Sulfanilsäure	32 g
Natriumnitrit (100 pCt.)	12.1 g

und fügt zu der mit Eis gekühlten Lösung

Salzsäure (30 pCt.)	43—45 g
-------------------------------	---------

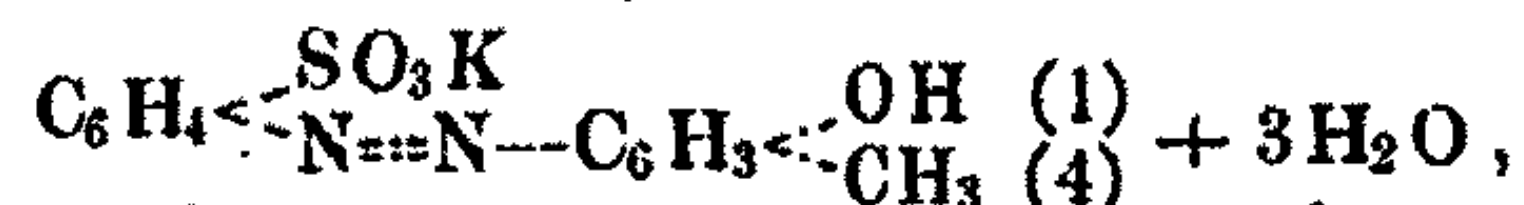
lässt etwa eine Viertelstunde stehen und giesst in eine stark alkalische Lösung von

Parakresol	20 g.
----------------------	-------

Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit beträgt etwa einen halben Liter. Dieselbe färbt sich dunkel gelbroth, lässt aber keinen Niederschlag absitzen. Nach einiger Zeit säuert man mit Salzsäure an, wodurch das saure Natriumsalz ausgefällt wird. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren, löst es sodann in möglichst wenig siedendem Wasser, fällt mit concentrirter Salzsäure die freie Säure aus, und reinigt dieselbe durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure. Sie bildet gelbbraune Blättchen mit violetter Flächenschimmer und löst sich leicht selbst in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, sehr schwer in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausstossung stechend riechender Dämpfe und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Mit Basen bildet sie meist gut krystallisirte Salze.

Das saure Kaliumsalz,

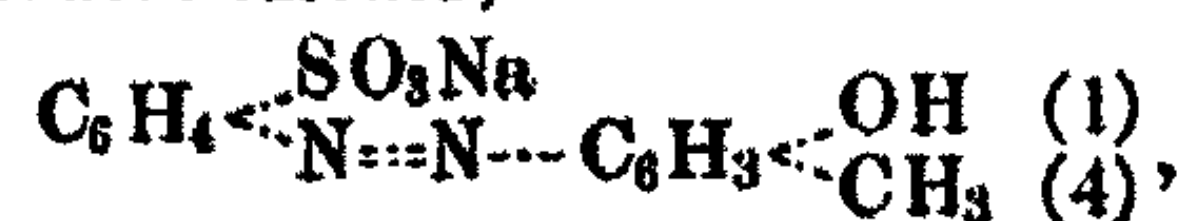


wird durch Erwärmen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Chlorkalium erhalten. Schön gelbe Blättchen, die schon in kaltem Wasser ziemlich löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	15.46	15.27 pCt.
K	11.78	11.68 >

¹⁾ Diese Berichte XVII, 78.

Das saure Natriumsalz,



in gleicher Weise aus der Säure mittelst Chlornatrium erhalten, bildet ebenfalls schöne gelbe in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.06 pCt.

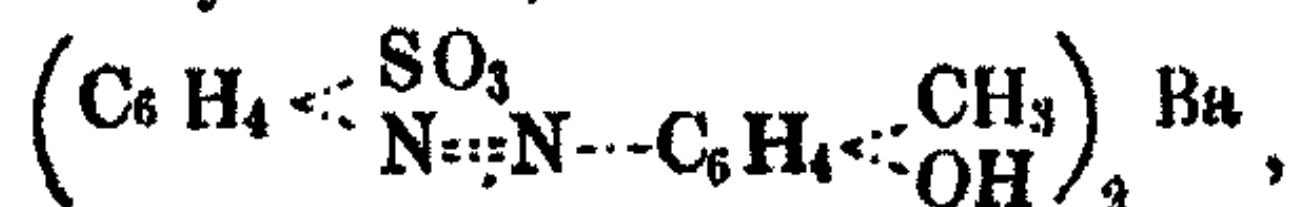
Das saure Magnesiumsalz,



wird aus einer mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der freien Säure durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es bildet prächtige gelbbraune Blättchen, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem fast gar nicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
5H ₂ O	15.11	14.96 pCt.
Mg	3.93	3.72 pCt.

Das saure Baryumsalz,



wird erhalten durch Fällung der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der freien Säure mittelst Chlorbaryum. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt bildet es schöne gelbbraune Tafeln.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in kochendem nur schwer löslich. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.66	17.76 pCt.

Die freie Säure sowohl, wie die Salze in saurer Lösung färben Seide und Wolle schön gelb, von einer mehr in's Orange ziehenden Nuance als die entsprechenden Phenolderivate.

Sulfonirung des Phenylazoparakresols.

Man löst Phenylazoparakresol in 4 bis 5 Mal seinem Gewichte Schwefelsäure von 100 pCt., fügt die einem Molekül Schwefelsäureanhydrid entsprechende Menge von rauchender Schwefelsäure¹⁾ hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe in

¹⁾ Wir arbeiten hier im Allgemeinen mit einer Säure von 60—65 pCt. Anhydridgehalt. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, also weit bequemer zu handhaben, als die krystallisirte Pyroschwefelsäure mit 45 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Wasser klar löst. Man giesst sodann in wenig Wasser, wodurch die freie Säure ausgeschieden wird, aus der Salze dargestellt wurden. Das Natriumsalz war wasserfrei und ergab den für das saure Natriumsalz der Monosulfonsäure berechneten Gehalt.

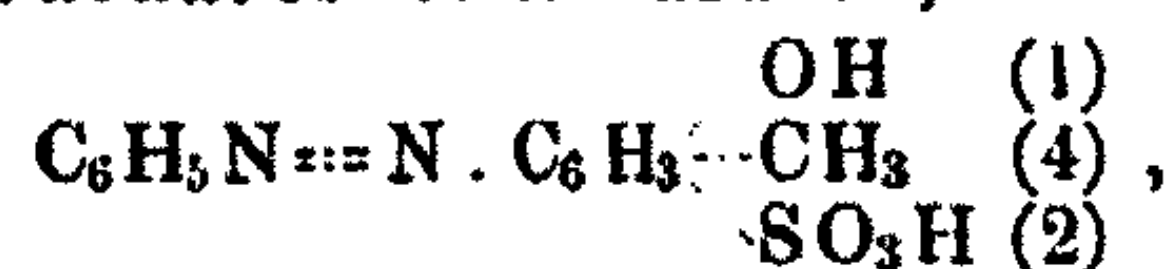
	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.19 pCt.

Die freie Säure sowohl, wie andere zum Vergleich dargestellte Salze verhielten sich absolut wie die aus Paradiazobenzolsulfonsäure und Kresol erhaltenen.

Waren diese auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren wirklich identisch, so musste die durch Sulfonirung erhaltene bei der Reduktion Sulfanilsäure liefern. Dies ist in der That der Fall; neben derselben entsteht kein Anilin, noch haben wir eine andere Amidobenzolsulfonsäure auffinden können.

Die Sulfanilsäure wurde durch ihre physikalischen Eigenschaften, Darstellung ihres Natriumsalzes, Ueberführung in Chinon und Tribromanilin (Schmp. 119°) als solche charakterisirt.

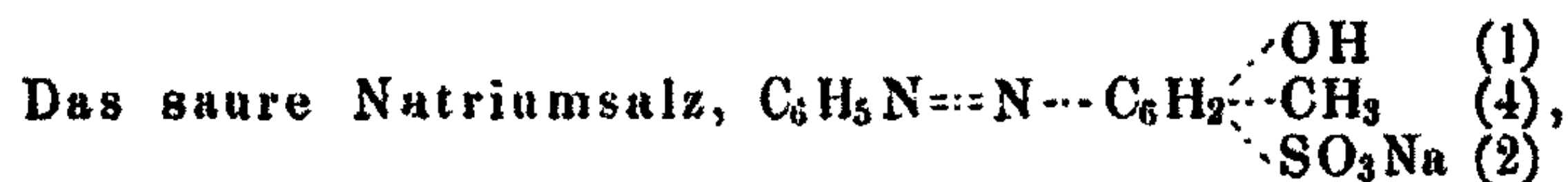
Phenylazoparakresolsulfonsäure,



beim Sulfoniren von Parakresol erhält man mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine Sulfosäure von der Constitution



Dieselbe verbindet sich mit Leichtigkeit in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen und liefert in Wasser lösliche Farbstoffe. Untersucht wurde das Einwirkungsprodukt von Diazobenzolchlorid. Die freie Azosäure aus der concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit viel überschüssiger Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet kleine, rothbraune Täfelchen, oder aus verdünnter Lösung Nadeln, die selbst in kaltem Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich sind.

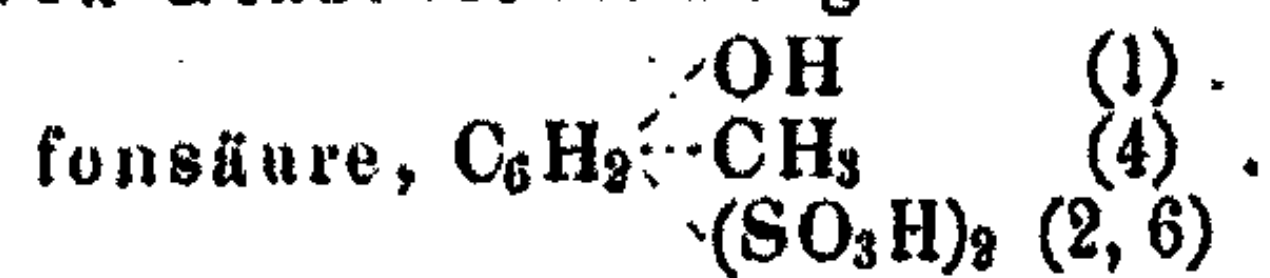


bildet rothbraune Blättchen, leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Es krystallisirt wasserfrei. Seine angesäuerten Lösungen färben Wolle und Seide in ähnlichen Tönen wie die isomere aus Sulfanilsäure.

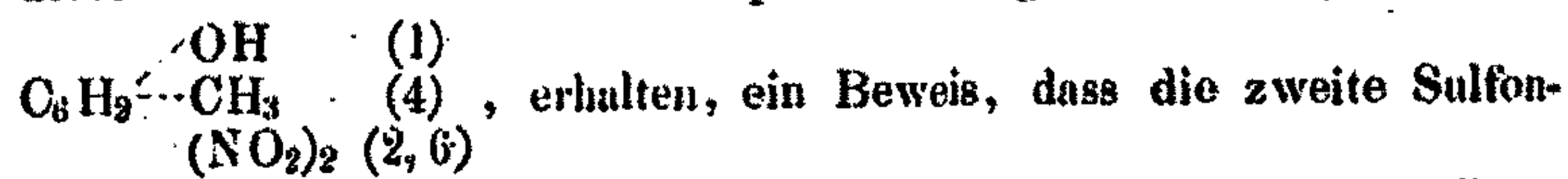
	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.12 pCt.

¹⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, S. 619.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf Parakresoldisul-

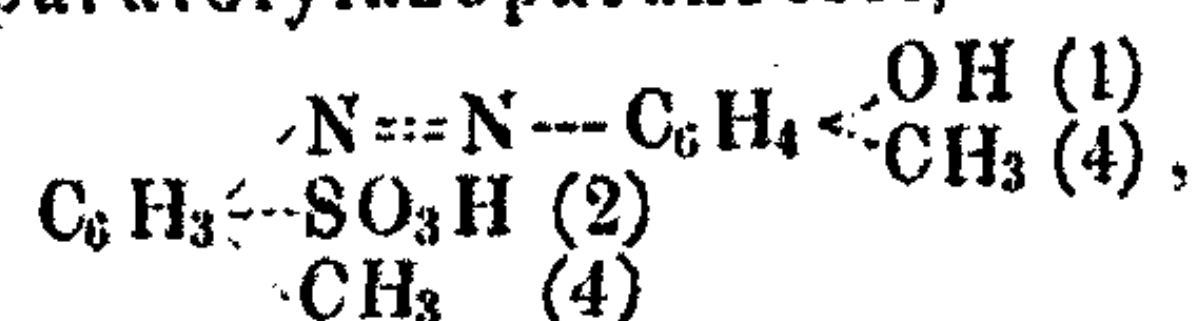


Die Parakresoldisulfonsäure ist ebenfalls von Engelhardt und Latschinoff dargestellt worden. Die Stellung der zweiten Sulfon-

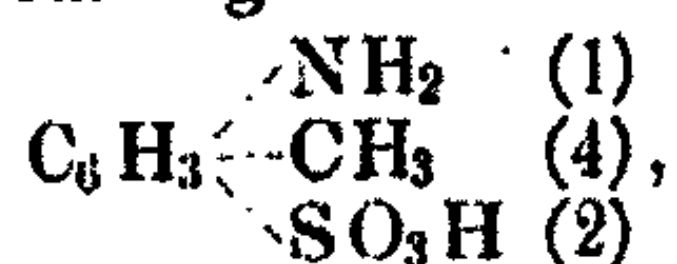


gruppe sich dem Hydroxyl gegenüber ebenfalls in der Orthostellung befindet. Weder Diazobenzolchlorid noch Diazobenzolsulfonsäure verbinden sich mit dieser Säure¹⁾.

Metasulfoparatolylazoparakresol,

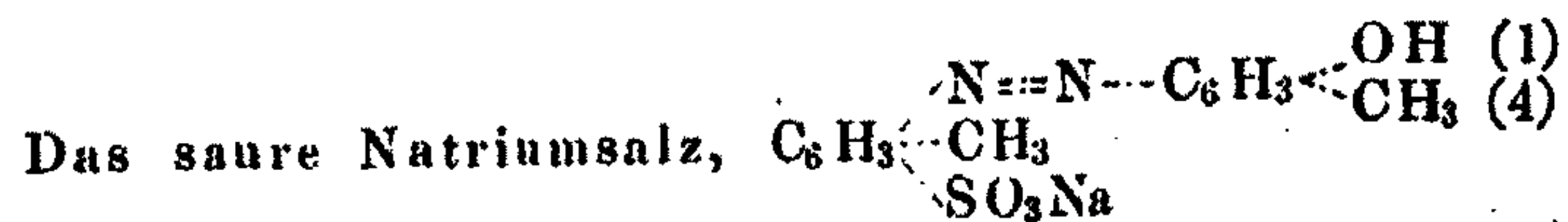


wurde aus der Diazoverbindung der Paratoluidinsulfonsäure,



in der gleichen Weise wie die Sulfanilsäureverbindung dargestellt.

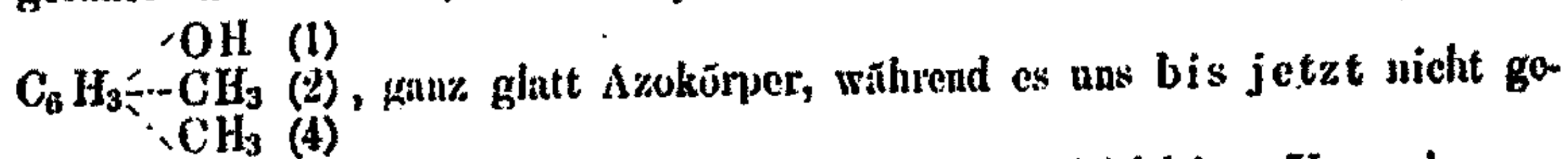
Sie bildet rothbraune Kryställchen mit stark violettem Flächenschimmer, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.



bildet gelbe, glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen. Es ist wasserfrei.

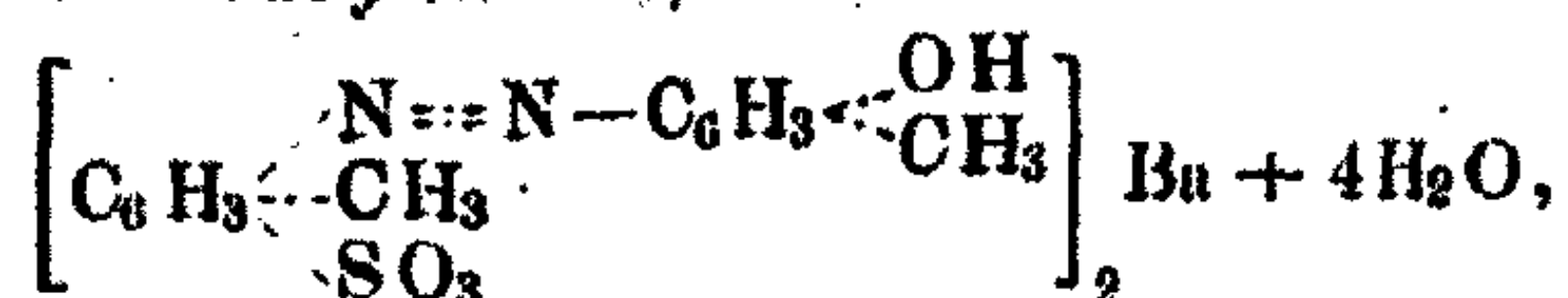
	Berechnet	Gefunden
Na	7.01	7.05 pCt.

¹⁾ Es scheint, dass, wenn in einem Phenol die Parastelle und die zwei Orthostellen besetzt sind, Diazoverbindungen gar nicht oder nur schwierig einwirken. Ist nur die Parastellung, oder diese und eine Orthostellung besetzt, so erhält man Azoverbindungen mit derselben Leichtigkeit wie beim Phenol selbst. So liefern, nach Versuchen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, Parabromphenol, Phenolparasulfonsäure, Metaxylenol,



lungen ist, solche aus Tribromphenol, und trotz mannichfaltiger Versuche, aus Mesitol, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \quad (1) \\ \text{---} (\text{CH}_3)_3 \quad (2, 4, 6) \end{array}$ zu erhalten. Ebenso ist es uns noch nicht gelungen, aus dem Mesidin eine Amidoazoverbindung zu erhalten.

Das saure Baryumsalz,



krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen rothbraunen Nadelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9.44	9.73 pCt.
Ba	18.34	18.24

Reduktion der Azoparakresolverbindungen.

Um die Stellung der Azogruppe zum Hydroxyl in den oben beschriebenen Verbindungen zu ermitteln, bot die Reduktion ein einfaches Mittel. Wir führten dieselbe mit Zinn und Salzsäure, resp. saurem Zinnchlorür aus und erhielten auf diese Weise aus dem Phenylazoparakresol, Anilin neben Amidoparakresol. Die Trennung bietet jedoch Schwierigkeiten, immerhin erhielten wir genug Amidokresol, um es mit dem aus dem Sulfanilsäurederivat erhaltenen zu vergleichen und völlige Identität zu constatiren. Dass dem Sulfanilsäurederivat die gleiche Constitution zukommt, wie dem aus Diazobenzol erhaltenen, beweist ja auch schon die Ueberführung des letzteren in ersteres durch Sulfoniren. Bei der Sulfonsäure ist die Trennung sehr einfach. Zu den ersten Versuchen diente reines analysirtes Baryumsalz, später copulirten wir Diazobenzolsulfonsäure mit Parakresol, fällten aus der rohen Lösung das Baryumsalz mittelst Salzsäure und Chlorbaryum, und unterwarfen es direkt nach dem Auswaschen der Reduktion.

Da wir stets dasselbe und immer nur ein Amidokresol erhielten, scheint uns bewiesen, dass, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, sich aus Diazoverbindungen und Parakresol nur eine einfache Azoverbindung bildet.

Die Reduktion wurde, wie gesagt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure oder saurem Zinnchlorür bewerkstelligt. Nachdem die gelbe Farbe völlig verschwunden war, wurde ziemlich stark eingeeengt, von der ausgeschiedenen Sulfanilsäure, resp. sulfanilsaurem Baryum, abfiltrirt, sodann stark mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und die Flüssigkeit im Schwefelwasserstrom eingedampft. Aus der stark concentrirten Lösung wurde das Amidokresol mittelst Natriumcarbonat in Form von grauen Blättchen ausgefällt. Die Mutterlaugen, mit Aether ausgeschüttelt, ergaben noch eine sehr kleine Menge eines identischen, aber weniger reinen Produktes. Das Amidokresol wurde schnell abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in absolutem Aether gelöst und die Lösung mittelst gasförmiger Salzsäure gefällt.

Das salzsaure Salz, an der Pumpe abfiltrirt und mit absolutem Aether gewaschen, bildet ein aus weissen Nadelchen bestehendes Pulver, das sich selbst an der Luft wochenlang ohne Veränderung aufbewahren lässt. Es ist nothwendig, bei allen diesen Operationen schnell zu arbeiten, denn in Lösung und in unreinem Zustande verschmieren sich sowohl das Amidokresol wie sein Chlorhydrat sehr leicht.

Letzteres ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und Benzol; auf dem Wasserbade fängt es schon an zu sublimiren. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth¹⁾. Die Lösung des freien Amidokresols zeigt diese Reaktion nicht.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.24	22.01 pCt.

Aus dem Chlorhydrat nochmals mit Bicarbonat in Freiheit gesetzt und aus Aether oder besser Benzol umkrystallisirt, bildet das

Amidoparakresol, C_6H_3 $\begin{matrix} \text{OH (1)} \\ \text{---CH}_3 \text{ (4)} \\ \text{---NH}_2 \text{ (2)} \end{matrix}$, glänzende weisse Blätt-

chen, die bei 135° schmelzen und sich ohne Zersetzung unbeschränkt aufbewahren lassen. (Wir besitzen Präparate, die vor mehr als Jahresfrist dargestellt worden sind.) Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, viel schwerer in den Kohlenwasserstoffen und Wasser. Es sublimirt leicht in prächtig weissen Blättchen oder Nadeln, die ebenfalls bei 135° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.29	68.36 pCt.
H	7.32	7.68 >
N	11.37	11.22 >

Vom Parakresol können sich nur zwei Amidokresole ableiten, in denen die NH₂-Gruppe zum Hydroxyl in Meta oder in Ortho steht. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit A. Collin²⁾ gezeigt, dass die Metaamidophenole dieselben Farbreaktionen geben wie die Metadiamine mit Nitrit, Diazoverbindungen, Nitrosodimethylanilin u. s. w. Unser Amidokresol in dieser Richtung geprüft, ergab ein durchweg negatives Resultat. Es musste demnach eine Orthoamidoverbindung sein, identisch mit der von P. Wagner³⁾, Hofmann und von Miller⁴⁾ untersuchten, aber nicht in freiem Zustande dargestellten

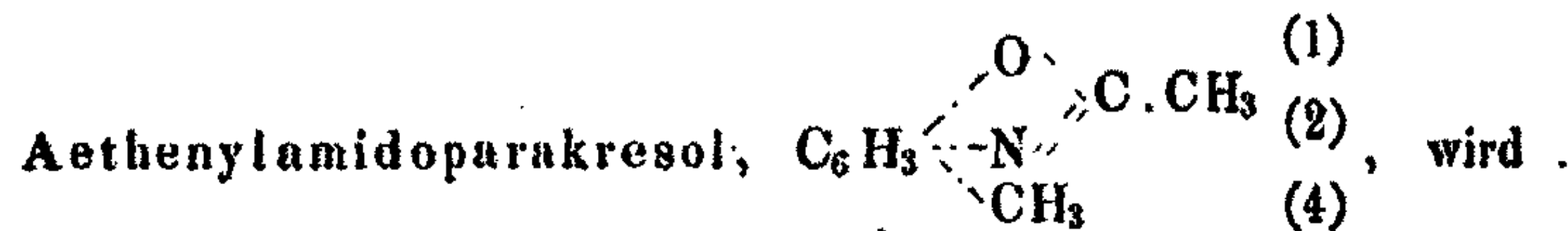
¹⁾ Diese Reaktion scheint allen Amidophenolen, wo Hydroxyl und Amid in Orthostellung sind, zuzukommen, ebenso wie allen Orthodiaminen.

²⁾ Nölting und Collin. Diese Berichte XVII, 268.

³⁾ Diese Berichte VII, 1270.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 573.

Verbindung. Zum Vergleich stellten wir aus Nitroparakresol vom Schmp. 34° das Amidokresol dar und fanden es mit dem unserigen in jeder Beziehung identisch. Aus dem unserigen erhielten wir die Methenylverbindung genau nach den Angaben von Hofmann und von Miller, und fanden den gleichen Schmelzpunkt, 46° . Aus beiden wurden gleichzeitig die Aethenylverbindungen dargestellt, die, wie zu erwarten war, sich als identisch herausstellten. Zur Darstellung grösserer Mengen Amidokresol ist selbstverständlich das Nitroparakresol das bei Weitem bequemere Ausgangsmaterial.

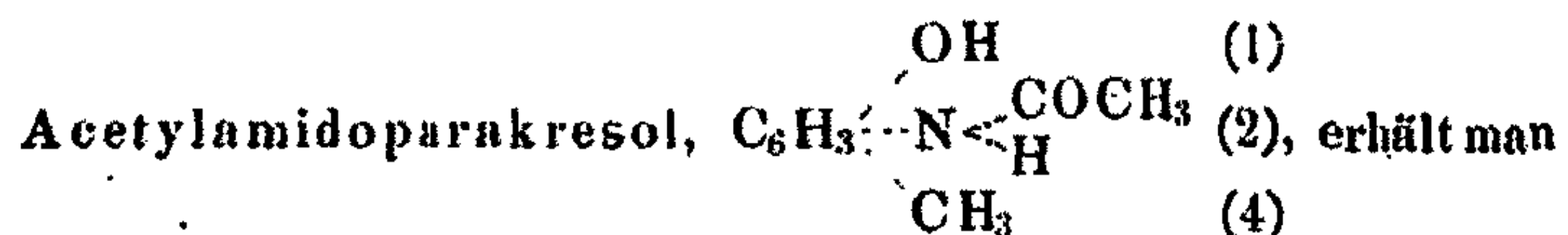


erhalten, indem man salzsaures Amidoparakresol, Essigsäureanhydrid im Ueberschuss und entwässertes Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und sodann destillirt. Nach mehrmaligem Umdestilliren erhält man eine bei $218-219^{\circ}$ (uncorr., 748 mm Barometerstand) siedende Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die in Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich ist. Sie löst sich in Säuren, jedoch sind die Salze unbeständig und scheiden leicht wieder freie Base ab; beim Erwärmen liefern sie Acetylamidokresol.

Das Chlorhydrat erhält man am Besten durch Füllen der ätherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure. Es ist ein weisses in Wasser ausserordentlich leicht lösliches Krystallpulver.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, wird aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base mittelst starkem Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich, in Aether gar nicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.60	27.82 pCt.



sehr leicht durch Erwärmen einer Lösung der Aethenylbase in verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Es scheiden sich alsbald schöne lange weisse Nadeln ab, die durch einmaliges Umkrystalliren aus Wasser gereinigt werden. Sie schmelzen bei $159-160^{\circ}$, sind in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether in der Kälte sehr wenig, in der Wärme etwas leichter löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	8.48	8.43 pCt.

Hierdurch ist das aus den Azoverbindungen des Parakresols erhaltene Amidokresol sicher als Orthoamidoverbindung charakterisirt.

Sein Isomeres C_6H_3 $\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{---NH}_2 & (3) \\ \text{---CH}_3 & (4) \end{matrix}$, von Knecht erhalten und von Wal-

lach¹⁾ in reinem Zustande dargestellt, schmilzt bei 143—144°.

Constitution der Azo-parakresolverbindungen.

Aus obigen Versuchen folgt, dass in den Azoverbindungen des Parakresols die Azogruppe $N=N$ sich zum Hydroxyl in Orthostellung befindet, wie dies ja auch bei den Derivaten des β -Naphthols nach Liebermann und Jacobsen²⁾ der Fall ist. Wie schon erwähnt, ist es uns auch gelungen, das Amidoazoparatoluol (Paratolyl-azo-paratoluidin) in Paratolylazoparakresol überzuführen, jedoch war die Ausbeute trotz mehrfacher Modification der Versuche eine sehr schlechte. Unter manchen Bedingungen erhielten wir nur Harze, manchmal auch krystallinische, aber in Alkalien unlösliche Körper, die wir nicht näher untersuchten.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Man löst die Amidoazoverbindung in concentrirter Schwefelsäure, fügt unter sorgfältiger Kühlung ein Molekül Nitrosylsulfat hinzu, lässt einige Stunden stehen, giesst sodann vorsichtig in Eiswasser und erhitzt langsam bis zum Sieden. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung scheidet sich ein rothes Harz ab, welches nach dem Erkalten abfiltrirt, gepulvert und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wurde. Der grösste Theil blieb ungelöst. Aus der rothen Lösung wurde nach dem Erkalten durch Salzsäure Paratolylazoparakresol ausgefällt, das nach dem Umkrystallisiren aus Toluol den richtigen Schmelzpunkt, 112—113°, zeigte.

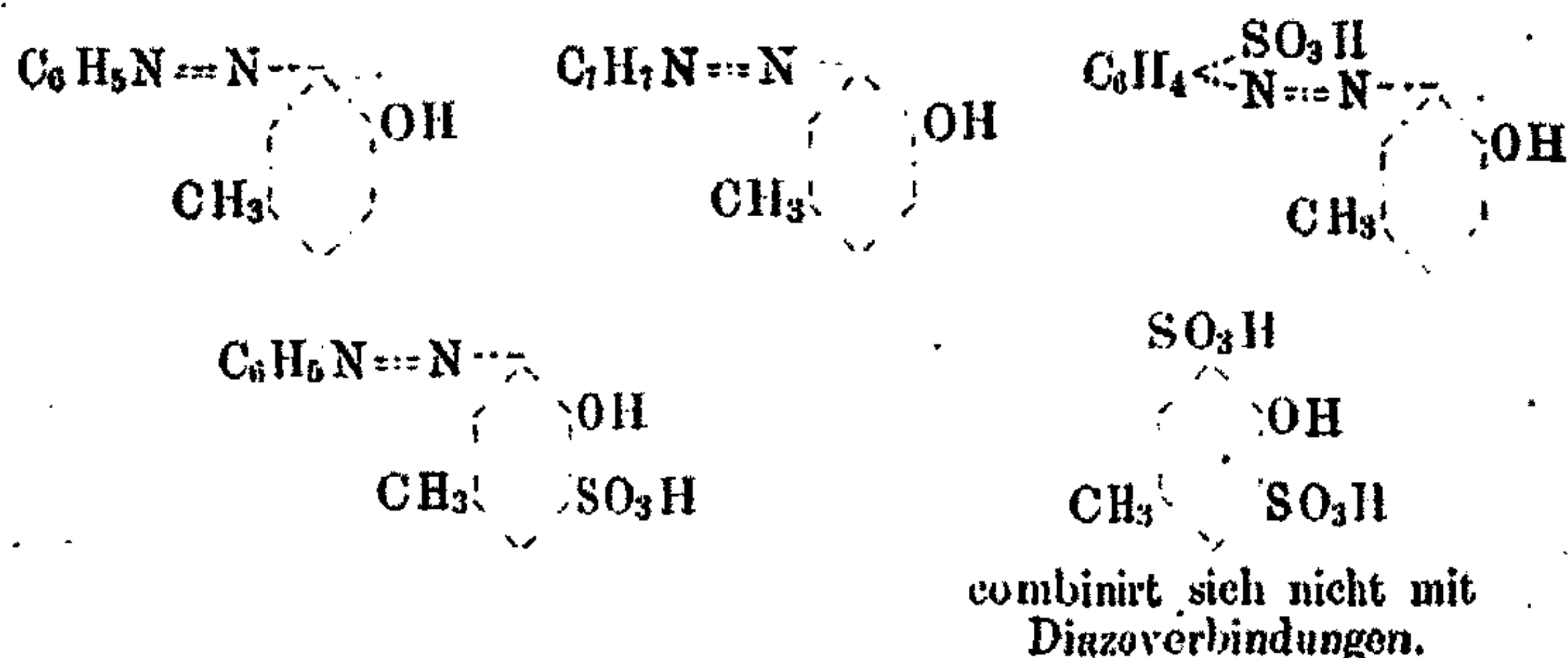
Die Ausbeute ist sehr gering. Die Amidogruppe erscheint demnach in den Amidoazoverbindungen viel weniger leicht durch Hydroxyl ersetzbar zu sein, als in den Aminen, denn bei letzteren erhält man bekanntlich vortreffliche Resultate.

Immerhin kann diese Ueberführung der von uns angenommenen Constitution der Azoparakresolverbindungen als weitere Bestätigung

¹⁾ Diese Berichte XV, 2834.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1310 und 1791. Ann. Chem. Pharm. CCXI, 36. Nach Versuchen des einen von uns (N.) in Gemeinschaft mit Eugen Wild stellt sich auch in den Azoverbindungen, die man aus Diazokörpern und β -Naphthylamin erhält, die Azogruppe in Ortho (α) zum Amid. Durch Reduktion derselben und nachherige Oxydation des Diamins erhält man nämlich β -Naphtochinon. Wir werden hierüber demnächst eingehender berichten.

dienen. Letztere möge noch durch folgendes Schema erläutert werden:



II. Azoverbindungen des Orthokresols.

Bei der Einwirkung von Diabenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Orthokresol entsteht nur ein ziemlich geringer Niederschlag, während der grösste Theil in der Lösung bleibt. Durch Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder verdünntem Alkohol erhält man das



in schönen gelben, glänzenden Blättchen, die bei 129—130° schmelzen, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen leicht, in Ligroin schwieriger löslich sind. Wie das Phenylazophenol (Oxyazobenzol), hat es noch schwach saure Eigenschaften; es zersetzt zwar Carbonate nicht, löst sich aber leicht in der Kälte in verdünnten Alkalien und Ammoniak mit gelbrother Farbe. Das Bleisalz wird aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Bleiessig als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag ausgefällt.

Die Analyse des Azokörpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.58	73.24 pCt.
H	5.69	5.97 »
N	18.21	18.25 »

Das aus der alkalischen Lösung direkt ausgeschiedene Produkt besteht aus einem Gemisch von etwas Natriumsalz des obigen Körpers mit Phenyldisazoorthokresol. Man behandelt es zunächst mit verdünnter Säure, sodann mit kaltem Alkohol, in dem der Azokörper leicht, die Disazoverbindung schwer löslich ist, und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Man erhält so das

Phenyldisazoorthokresol, $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3\begin{matrix} OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$,

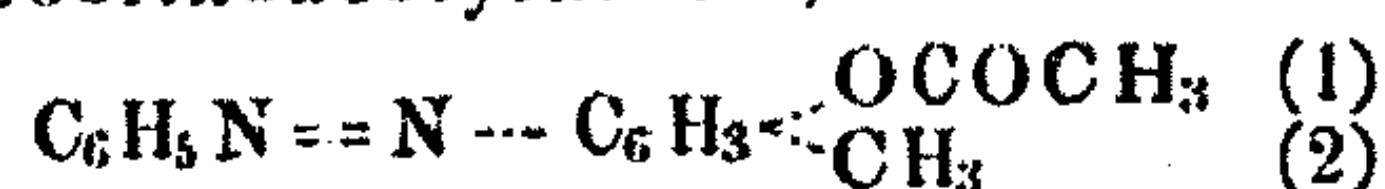
in rothbraunen Blättchen, die bei 114°—115° schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in kochendem leichter löslich sind, überhaupt von allen Lösungsmitteln schwieriger aufgenommen werden, als der Azokörper. Alkalien lösen es erst beim Erwärmen mit gelbrother Farbe, in Carbonaten und Ammoniak ist es unlöslich. Kalte Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung. Den gleichen Körper erhält man einfacher durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzochlorid auf eine alkalische Orthokresollösung. Der grösste Theil scheidet sich direkt ab, der Rest wird aus dem Filtrat mit Säure ausgefällt; manchmal ist diesem noch etwas des einfachen Azokörpers beigemischt.

Die Analyse ergab genau auf den Disazokörper stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	72.15	71.98	— pCt.
H	5.06	5.33	— „
N	17.72	18.19	17.97 „

Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, liefert die Disazoverbindung ein Acetylderivat, das aus verdünntem Alkohol in schön gelben Nadeln krystallisirt, die bei 120—121° schmelzen. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Alkalien und Salzsäure in der Wärme regeneriren die ursprüngliche Verbindung; kalte Salzsäure ist ohne jegliche Einwirkung.

Phenylazoorthoacetylkresol,



durch Erhitzen des Azokörpers mit Acetanhydrid oder Chloracetyl erhalten, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schöne gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 81—82°. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von Carbonaten wird es nur schwer verseift, leichter von verdünnten Alkalien oder alkoholischer Salzsäure.

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.05 pCt.

Phenylazoorthobenzoylkresol,

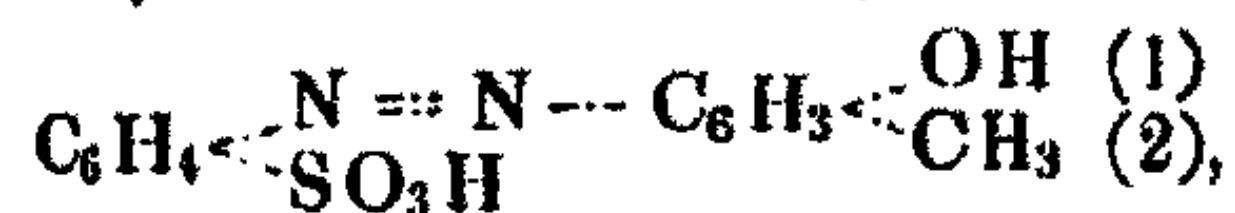


bildet kleine gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 110—111°, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, so wie in Aether,

Chloroform und Aceton. Von Carbonaten wird es gar nicht, von Alkalien nur schwierig angegriffen.

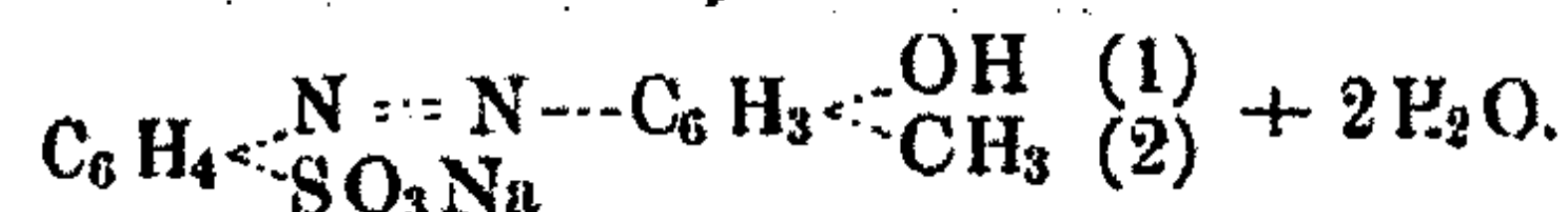
	Berechnet	Gefunden
N	8.86	8.86 pCt.

Parasulfophenylazoorthokresol,



wird in der gleichen Weise wie die analoge Verbindung des Parakresols dargestellt. Die freie Säure krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen, rothbraunen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich sind.

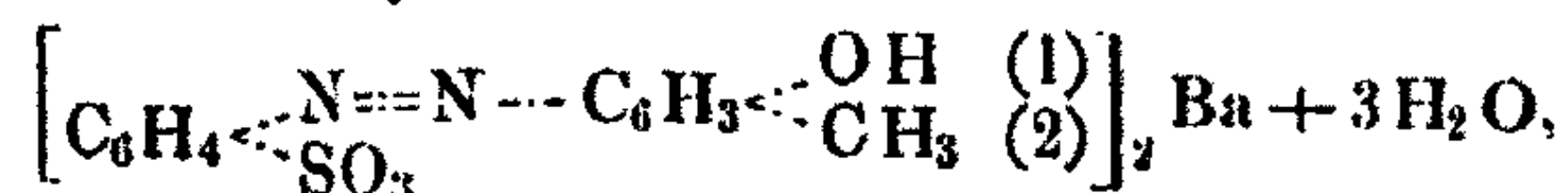
Das saure Natriumsalz,



bildet schöne, gelbe, selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10.28	10.54 pCt.
Na	7.31	7.25

Das saure Baryumsalz,



krystallisirt in gelben Täfelchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.98	6.68 pCt.
Ba	17.66	17.83

Reduktion der Azorthokresolverbindungen.

Da im Orthokresol die Parastelle frei ist, so war von vornherein zu erwarten, dass sich bei der Reduktion der Azoverbindungen ein Amidokresol bilden würde, in dem die Amidogruppe zum Hydroxyl sich in Para befindet. Den Versuch haben wir bei der Sulfosäure mit grösseren Mengen durchgeführt und in gleicher Weise wie bei der entsprechenden Verbindung des Parakresols das Amidokresol isolirt und gereinigt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen weissen Blättchen, die bei 172—173° schmelzen; durch Sublimation, wobei es auch in Nadeln erhalten wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 174 bis 175°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwerer in Wasser

und Kohlenwasserstoffen. Mit Chromsäure erhält man Toluchinon vom Schmelzpunkt 67—68°, wodurch bewiesen wird, dass die Amidogruppe zum Hydroxyl die Parastellung einnimmt.

Das gleiche Amidokresol erhält man durch Reduktion von Nitrosoorthokresol (vergl. die folgende Abhandlung), für welches wir auf anderem Wege ebenfalls die Parastellung nachgewiesen haben.



durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure erhalten, bildet ein weisses Krystallpulver, das im Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, wodurch es sich von dem isomeren Derivat des Parakresols unterscheidet. Beim Erwärmen der Lösung erhält man Chinon.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.24	22.35 pCt.

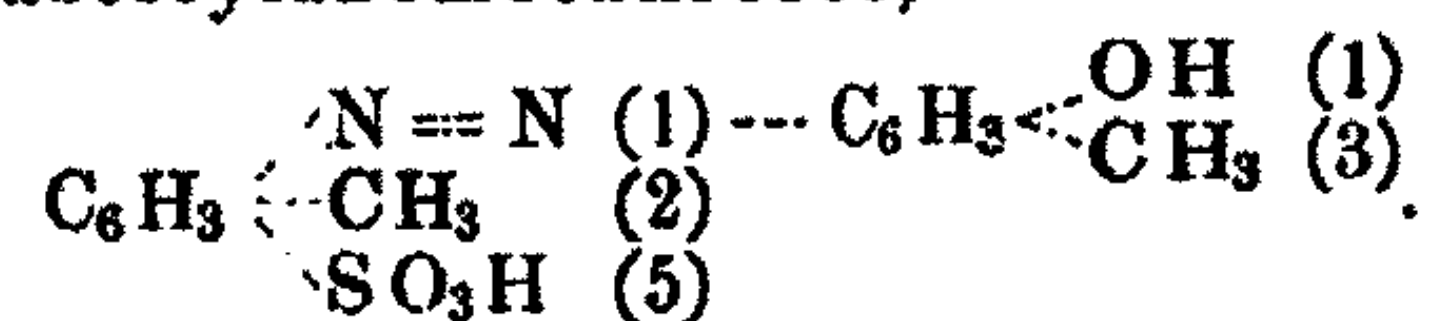
Azoverbindungen des Metakresols.

Phenylazometakresol, $C_6H_5 N=N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH & (1) \\ \diagdown CH_3 & (3) \end{matrix}$. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Metakresol erhält man einen unlöslichen Niederschlag und eine stark gefärbte Lösung, die wie beim Orthokresol verarbeitet wurden. Wie bei diesem, bestand der Niederschlag hauptsächlich aus der Disazonverbindung, während der einfache Azokörper aus der Lösung mit Säure gefällt und in bekannter Weise gereinigt wurde.

Am Ligroin krystallisiert das Phenylazometakresol in schönen gelben Nadeln, die bei 109° schmelzen. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich; ebenso wird es leicht aufgenommen von Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen. Mit Alkalien und verdünntem Ammoniak bildet es gelbrothe Salze; Carbonate zersetzt es nicht.

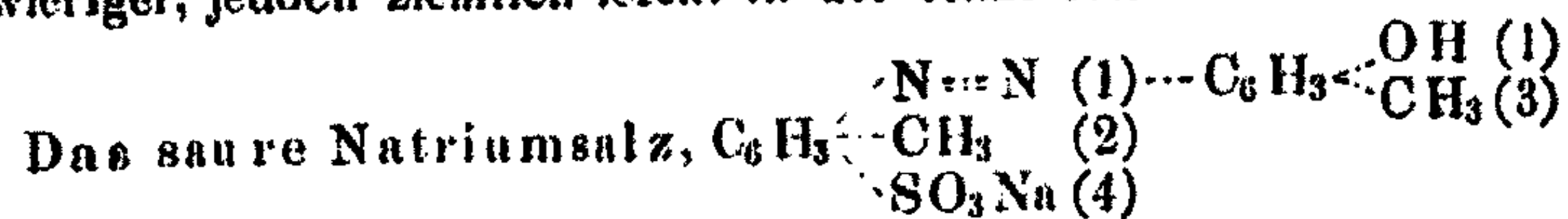
	Berechnet	Gefunden
C	73.58	73.37 pCt.
H	5.66	6.02 »
N	13.21	13.15 »

Sulfoorthotolylazometakresol,



Wird aus der, nach Neville und Winther dargestellten Sulfonsäure des Orthotoluidins und Metakresol in üblicher Weise dargestellt. Die freie Säure bildet kleine rothbraune Krystalle mit violettem

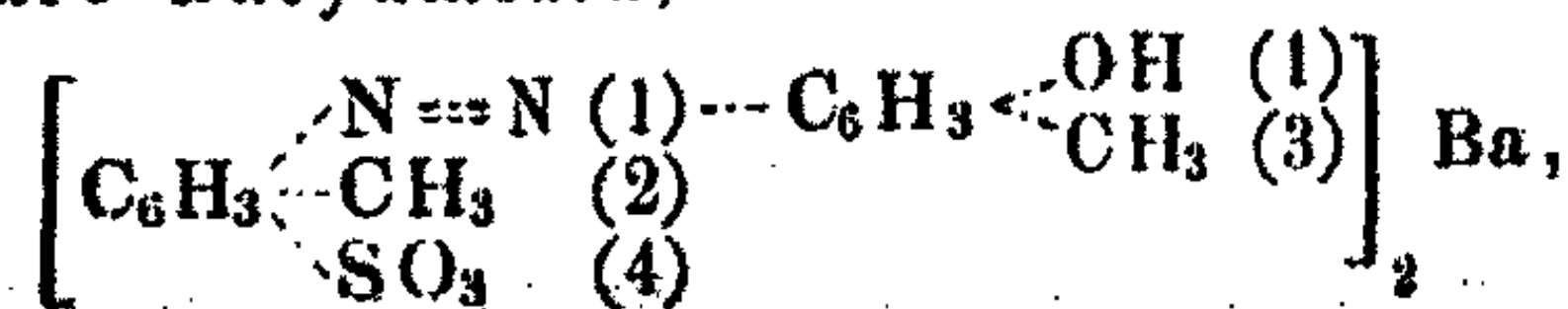
Flächenschimmer und ist schon in kaltem Wasser leicht, in Alkohol schwieriger, jedoch ziemlich leicht in der Hitze löslich.



bildet kleine gelbe Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Es krystallisirt wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.01	6.94 pCt.

Das saure Baryumsalz,



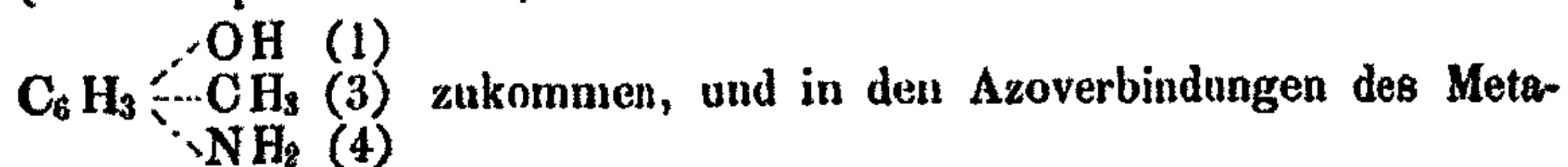
besteht aus gelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in siedendem leichter löslichen Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.34	18.17 pCt.

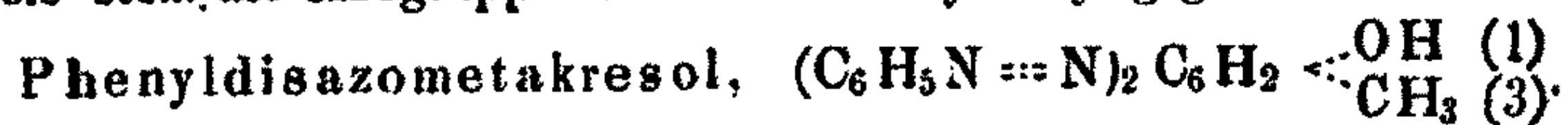
Die Azoverbindungen des Ortho- und Metakresols färben Seide und Wolle orange gelb.

Reduktion der Azo-metakresolverbindungen.

Durch Reduktion und übliche Reinigung erhielten wir ein Amido-metakresol, welches aus Benzol in weissen, bei 151° schmelzenden Warzen krystallisirte. Mit Chromsäure oxydirt lieferte es Toluchinon (Schmelzp. $67 - 68^\circ$). Es muss ihm demnach die Constitution



kresols steht die Azogruppe ebenfalls dem Hydroxyl gegenüber in Para.



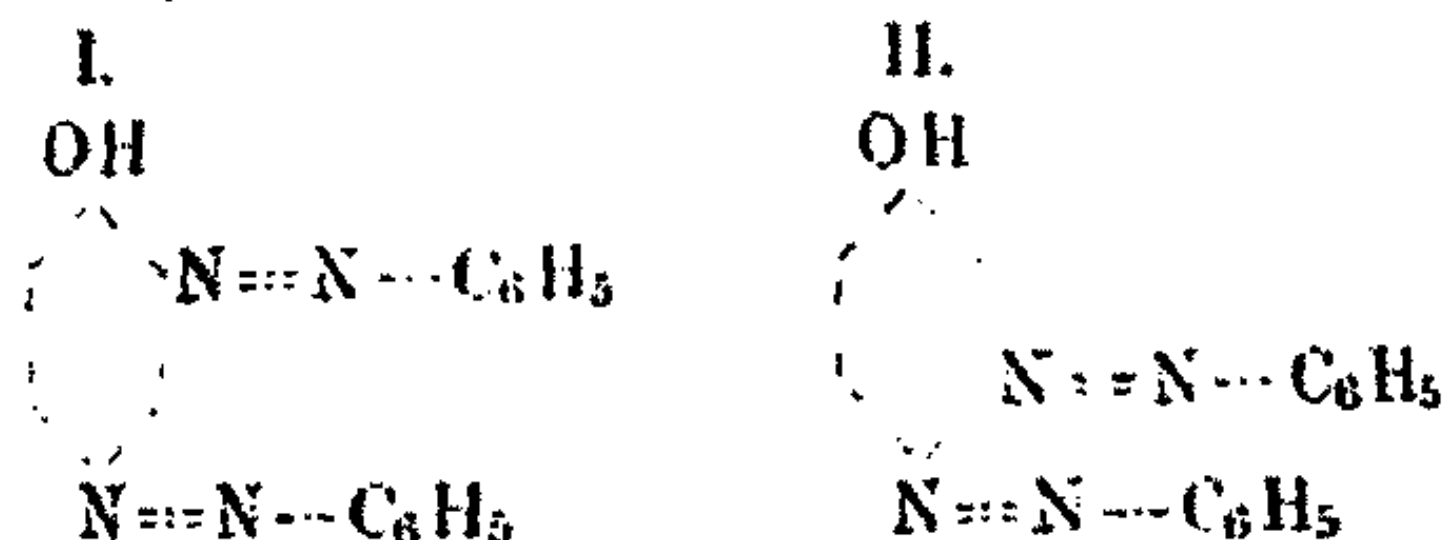
Wie erwähnt, bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Metakresol erhaltenen in Alkalien unlöslichen Niederschlages, aus dem es in gleicher Weise wie das entsprechende Derivat des Orthokresols isolirt wird. Direkt erhält man es, indem man zwei Moleküle Diazobenzol in eine alkalische Lösung von Metakresol giesst. Aus Alkohol krystallisirt es in rothbraunen Blättchen oder Würzchen, die bei 149° schmelzen. In diesem Falle liegt also der Schmelzpunkt der Disazoverbindung höher, während beim Phenol und Orthokresol die einfachen Azoverbindungen höher schmelzen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in siedendem, ebenso in Aether, Chloroform und Benzol. Verdünnte Kalilauge löst es erst beim Erwärmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.15	72.31 pCt.
H	5.06	5.42 »
N	17.72	17.89 »

Die Acetylverbindung krystallisirte aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbbraunen Nadeln, die bei 156—157° schmolzen.

Constitution der Disazoverbindungen des Phenols und der Kresole.

Ueber die Stellung der zweiten Azogruppe im Phenyl-disazophenol ist bislang nichts bekannt. Bei der Reduktion musste man ein Diamidophenol erhalten und durch Vergleich mit den bekannten konnte man Aufschluss über dessen Constitution erhalten. Die Diamidophenole sind sehr zersetzlich, dagegen war bei ihren Aethern grössere Beständigkeit vorauszusehen. Im Uebrigen verhalten sich sowohl die Alkohol- als auch die Säureäther der amidirten Phenole in ihren Reaktionen wie Amine¹⁾. Da die eine Azogruppe sowohl im Phenol, wie in den beiden Kresolderivaten zum Hydroxyl in Para steht, so kann die zweite in Bezug zu derselben sich nur noch in Meta oder Ortho befinden und, je nachdem dem Phenyl-disazophenol die Formel I oder II zukommt,



mussten sich die aus den Aethern desselben erhaltenen Diamidophenol-äther wie Meta- oder Orthodiamine verhalten.

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel I entschieden.

Phenyl-disazomethylphenol, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$, wurde dargestellt durch Auflösen von 3 g Phenyl-disazophenol in circa 20 cm absolutem Alkohol, Hinzufügen von 0.4 g Kalium und, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, von 2—2.5 g Jodmethyl. Nachdem durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade die Reaktion vollendet war, wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Jodkalium befreit und sodann aus Ligroin unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so kleine, gelbe Warzen, die in kaltem Alkohol schwierig, in siedendem sowohl wie in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°; durch Erwärmen mit Alkalien wird Phenyl-diazophenol zurückgebildet.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.39 pCt.

¹⁾ Vergl. Nölting und von Salis; diese Berichte XIV, 986; XV, 1859.

Phenyldisazoacetylphenol, $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3OC_2H_3O$, wird aus dem Phenyldisazophenol durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine gelbe bei 116° schmelzende Nadeln; die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Durch Alkalien oder alkoholische Salzsäure wird es leicht, durch Carbonate nur schwierig verseift.

	Berechnet	Gefunden
N	16.28	16.40 pCt.

Phenyldisazobenzoylphenol, $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3OC_7H_5O$, wird aus dem Disazokörper mittelst Benzoylchlorid dargestellt, und krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, in kleinen gelben Nadeln, die bei $138-139^\circ$ schmelzen und von Alkalien nur schwierig verseift werden.

Reduktion der Disazoverbindungen.

Um jegliche Gefahr des Verseifens zu vermeiden, wurden die Aether der erwähnten Disazoverbindungen in der Kälte in Eisessig gelöst, unter Vermeidung von Erwärmung mit Zinkstaub reducirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, vom Zinkstaub abfiltrirt, und in derselben direkt die Prüfungen auf Diamine ausgeführt. Die Gegenwart der primären Base beeinträchtigt die Reaktionen der Meta- (und auch die meisten der Para-) Diamine nicht. Durch Zusatz von Nitrit zu der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung entstand Braunfärbung, mit Diazobenzolchlorid Orangefärbung und schliesslich ein orangener Niederschlag (Chrysoidin), mit Nitrosodimethylanilin oder besser mit Dimethylphenylendiamin und einem Oxydationsmittel die Witt'sche Neutralfarbenreaktion. Dies Verhalten ist durchaus charakteristisch für Diamine, Diamidosäuren oder Diamidophenoläther, in denen sich die Amidogruppen zu einander in Metastellung befinden.

Die drei Aether des Phenyldisazophenols, sowie die Acetyl-derivate der beiden Disazokresole zeigten absolut das nämliche Verhalten, so dass man wohl berechtigt ist allen diesen Körpern die gleiche Constitution zuzuschreiben.

Da das Parakresol keine Disazoverbindung lieferte, muss man annehmen, dass wohl eine Azogruppe, nicht aber zwei zum Hydroxyl in Orthostellung zu treten vermögen.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

94. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Nitrosoorthokresol.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Man erhält Nitrosoorthokresol leicht nach dem Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen, das Stenhouse und Groves¹⁾ vor einigen Jahren angegeben haben.

Orthokresol wird in der 30—40 fachen Menge Wasser gelöst und die theoretische Menge einer titrirten Lösung von Nitrosylsulfat unter Köhlen und stetem Umrühren tropfenweise einfließen gelassen. Nach einiger Zeit hat sich am Boden des Gefäßes ein grauweisser Niederschlag von rohem Nitrosokresol abgeschieden, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine kleine Menge theerige Substanz schwimmt, die man leicht abheben kann. Das abfiltrirte Nitrosokresol wird nach der von Ter Meer²⁾ für Nitrosophenol angegebenen Methode (Auflösen in Ammoniak, Fällen der Unreinigkeiten mittelst Kohlensäure und Eingiessen der ammoniakalischen Lösung in eiskalte verdünnte Schwefelsäure) gereinigt, und endlich aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt.

Aus Benzol erhält man es in lichtgrauen Würzchen, aus Wasser in schönen, langen, weissen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in siedendem, ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in Benzol. Verdünnte Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe; Säuren fällen es als weissen flockigen Niederschlag wieder aus. Es schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung:

	Berechnet	Gefunden
C	61.31	61.55 pCt.
H	5.11	5.46 »
N	10.21	10.28 »

Das Natriumsalz, $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow O Na \\ \nearrow OH_3 \\ \searrow NO \end{matrix} + 3H_2O$, erhält man durch

Zusatz einer Lösung der theoretischen Menge von Natrium in absolutem Alkohol zu einer Lösung des Nitrosokörpers in absolutem Aether als dunkelgrünen Niederschlag, der aus Aceton umkrystallisirt, kurze braune Nadeln bildet. In Wasser und Alkohol ist es leicht mit rothbrauner Farbe löslich. Beim Erhitzen verpufft es. Das Krystallwasser entweicht vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	25.35	25.03 pCt.
Na	14.46	14.36 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 360.

²⁾ Diese Berichte VIII, 623.

Das Kaliumsalz, $C_6H_3 \begin{matrix} \cdot OK \\ \cdot CH_3 \\ \cdot NO \end{matrix}$, wird in analoger Weise als gelbgrüner Niederschlag erhalten und krystallisiert aus Aceton ebenfalls in braunen Nadeln. Es ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich, verpufft beim Erhitzen und enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
K	22.28	21.99 pCt.

Das Silbersalz wird aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze als brauner, gelatinöser Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen in grau-violette Krystalle umwandelt. Die Salze der Schwermetalle geben mit den Alkalisalzen amorphe Niederschläge verschiedener Farbe; z. B. Bleiacetat gelb, Ferrichlorid braun etc.

Oxydation des Nitrosoorthokresols.

Mit Ferricyankalium erhält man leicht das bei 94—95° schmelzende Nitroorthokresol von Nevile und Winther¹⁾, mit Salpetersäure von 1.33 das Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85—86°, dessen leicht lösliches gelbes Baryumsalz²⁾ analysiert wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.80	25.73 pCt.

Reduktion des Nitrosoorthokresols.

Wir erhielten das bei 174—175° schmelzende Amidokresol, welches wir auch bei der Reduktion der Azoverbindungen des Orthokresols erhalten hatten (siehe die vorherige Abhandlung) und durch Oxydation aus diesem Toluchinon.

Es folgt sowohl aus der Oxydation wie aus der Reduktion des Nitrosoorthokresols, dass in demselben die Nitrosogruppe dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung einnimmt³⁾.

Mülhausen i/E. Ecole de Chemie.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2978.

²⁾ Nölting und von Salis: diese Berichte XIV, 987.

³⁾ Aus dem Parakresol gelang es uns, wie schon erwähnt, bislang nicht eine Nitrosoverbindung zu erhalten. Ueberhaupt scheint bei den Benzolderivaten die Nitrosogruppe nur ungern dem Hydroxyl oder dem substituirten Amid gegenüber eine andere Stelle als Para einzunehmen. Es ist mir immerhin vor längerer Zeit schon gelungen aus der Phenolparasulfonsäure eine Nitrosoverbindung darzustellen, die aber noch nicht näher untersucht und analysiert worden ist. In der Naphthalinreihe erhält man bekanntlich Nitrosoverbindungen von anderer als Parastellung sehr leicht; ich erinnere nur an das gelbe Nitroso- α -Naphthol, das Nitroso- β -Naphthol (Orthoverbindungen) und die Nitroso- β -Naphtholsulfonsäure von Meldola. N.

95. Chr. Dralle: Ueber das Hämatoxylin und Brasilin.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf Hämatoxylin und Brasilin vielleicht zu Produkten zu gelangen, welche einen Schluss auf die Struktur dieser Körper zu ziehen gestatten. Da dieses doch nicht gelungen ist, so sollen die Versuche hier nur in aller Kürze beschrieben werden, jedoch wird auch der misslungenen Versuche Erwähnung gethan, um späteren Forschern vielleicht unnöthige Arbeit zu ersparen. Eine ausführlichere Beschreibung an anderen Orte behalte ich mir vor. Eine Aufzählung der früheren Arbeiten in diesem Gebiet kann deshalb unterbleiben.

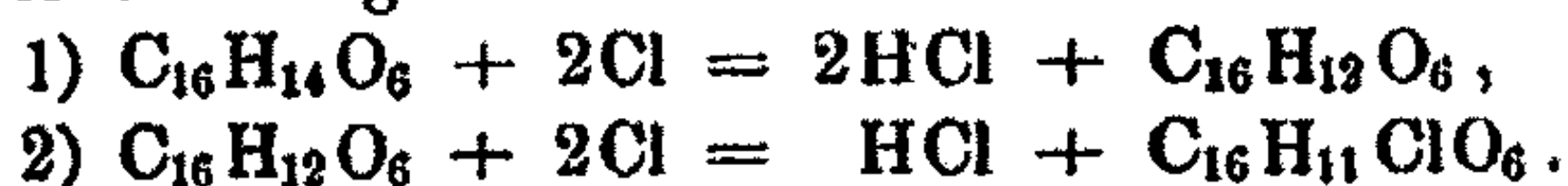
I. Hämatoxylin.

Durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Zerschmelzrohr bei 110—115° bildeten sich neben unverändertem Hämatoxylin schwarze schmierige Massen, in welchen farblose Kryställchen eingebettet lagen, die sich auf keine Weise isoliren liessen. Behandlung der Masse mit allen gewöhnlichen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziele.

Genau dasselbe erfolgte bei Einwirkung von 40procentiger Bromwasserstoffsäure. Auch hier entstanden farblose Krystalle, theils in länglicher Tafel, theils in Spiessform, aber es gelang mir nicht, dieselben von dem Uebermass der schmierigen Substanzen zu trennen.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässrige Hämatoxylinlösung entstanden keine isolirbaren Produkte, wie dieses auch bei den Versuchen von Erdmann (Journ. für pr. Chemie 26, 202) und Reim (diese Berichte IV, 329) der Fall gewesen war.

Etwas günstiger waren die Bedingungen, wenn der Versuch so modificirt wurde, dass zu einer wässrigen Hämatoxylinlösung titrirtes Chlorwasser tropfenweise zugesetzt wurde, bis ein bestimmtes molekulares Verhältniss erreicht war. Es entstanden verschiedene Chlorsubstitutionsprodukte, deren Abscheidung noch am Besten durch Zusatz von Kochsalzlösungen als ziegelrothe Niederschläge, beim Trocknen metallglänzender Massen, gelang; zum Krystallisiren waren sie durchaus nicht zu bringen. Bei Anwendung von zwei Molekülen Chlor auf 1 Molekül Hämatoxylin entstand ein Produkt, welches 9.09 pCt. Chlor, bei einer zweiten Darstellung 10.26 pCt. Chlor enthielt. Dichlorhämatoxylin sollte 18.91 pCt. Chlor enthalten, Monochlorhämatoxylin 10.61 pCt. Chlor. Demnach schien Folgendes nach einander vor sich zu gehen:



Jedenfalls sind diese beiden Vorgänge nicht streng von einander getrennt, denn auch bei Einwirkung von 1 Molekül Chlor auf Hämatoxylin entstanden schon chlorhaltige Produkte, während nach Gleichung 1 nur Hämatein entstehen sollte. Obwohl die Chlorbestimmung auf den Körper $C_{16}H_{11}ClO_6$ passt, so wage ich doch nicht, das von mir erhaltene Produkt als diesen anzusprechen, da ihm die Merkmale einer einheitlichen chemischen Verbindung abgingen.

Durch Einwirkung von getrocknetem Chlorgas auf trocknes Hämatoxylin konnte ich nicht weiter als bis zu einem Chlorgehalt von 6 pCt. gelangen. Dagegen erhielt ich durch Zusatz von Chlorwasser zu wässriger Hämatoxylinlösung, so lange noch Farbenreaktionen mit Natronlauge und Ammoniak entstanden, ein Produkt von 17.78 pCt. Chlorgehalt, das man auch noch als keine einheitliche Verbindung ansehen kann.

Mit Brom konnte Reim kein bestimmtes Produkt erhalten. Es gelingt jedoch leicht und sicher in folgender Weise: Man setzt zu einer heissen Lösung von 1 Molekül Hämatoxylin in Eisessig 4 Moleküle in Eisessig gelöstes Brom. Die Flüssigkeit färbt sich erst kirschroth und bald scheiden sich tiefrothe spießige Krystalle ab, deren Menge beim Eindampfen zunimmt. Die mit Eisessig, dann mit Aether gewaschenen Krystalle werden, um Zersetzung zu vermeiden, schnell bei 100° getrocknet. Sie zersetzen sich oberhalb 120° und gelingt ein Umkrystallisiren, selbst aus Eisessig, nicht ohne theilweise Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

					Ber. für $C_{16}H_{13}Br_2O_6$
C	41.13	—	—	—	41.73 pCt.
H	2.94	—	—	—	2.58 „
Br	34.81	34.87	34.61	34.33	34.78 „

Das Dibromhämatoxylin ist in Wasser mit braunrother Farbe löslich, ebenso ohne Zersetzung in verdünnter Kalilauge; beide Lösungen geben an Aether nichts ab, die alkalische auch nicht nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure; es ist also kein Hämatoxylin zurückgebildet, weshalb man wohl annehmen kann, dass nicht Addition, sondern Substitution von Brom im Kern stattgefunden hat. Wenn man die Substanz mit alkoholischem Kali im Zuschmelzrohre bei 100° digerirt und das Produkt ansäuert, so nimmt Aether eine missfarbige braune Substanz auf.

Versuche, das Dibromhämatoxylin zu acetyliren, führten zu keinem greifbaren Produkt. Ebenso wenig war dieses der Fall mit der Kalischmelze. Bei letzterer entstanden Ameisensäure und Oxalsäure, sonst aber nur theerige und kohlige Substanzen.

Die Versuche mit Einwirkung von Salpetersäure auf Hämatoxylin ergaben nichts von Reim's Resultaten Abweichendes.

Durch concentrirte oder besser rauchende Schwefelsäure entsteht jedenfalls eine Hämatoxylinulfosäure, doch wurden die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Die Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze auf Hämatoxylin erfolgt nach der von Reim angegebenen Weise; von neuen Beobachtungen wäre nur der Nachweis von Kohlensäure in den entweichenden Gasen und das Auftreten eines mit blauer Farbe brennenden Gases zu verzeichnen, wie die Gegenwart von Resorcin in dem geringen Destillate.

Phosphor und Jodwasserstoffsäure mit Hämatoxylin bei 130° erhitzt, ergab kein Resultat.

Jodmethyl in Gegenwart von Methylalkohol und zwei Molekülen KOH auf 1 Molekül Hämatoxylin wirkt auf letzteres bei 100° ein, aber eine Isolirung der Produkte gelang nicht.

Jodäthyl verhält sich genau ebenso. Es wurden viele Versuche mit Abänderung der Mengen von Kali und Jodmethyl, sowie der andern Bedingungen, angestellt, aber stets nur harzige, unfassbare Produkte erhalten.

Salpetrige Säure auf wässrige Hämatoxylinlösung wirkend, giebt nur eine sehr geringe Menge eines braunschwarzen Niederschlages.

Salzsaures Diazobenzol giebt mit einer Lösung von einem Molekül Hämatoxylin in zwei Molekülen KOH sofort einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich stickstoffhaltig zeigte. Die alkalische Lösung gleicht in der Farbe der des Hämatoxylins, unterscheidet sich aber von der letzteren sofort dadurch, dass Säure darin einen Niederschlag hervorbringt. Das wahrscheinlich entstandene Hämatoxylinazobenzol konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Vermuthlich wird man mit andern Diazoverbindungen weitere Hämatoxylinazokörper, und vielleicht fassbarere erhalten.

Die nächsten Versuchsreihen wurden mit Acetylhämatoxylin angestellt, welches ja leicht zugänglich ist und von dem man annehmen konnte, dass es sich den Reagentien gegenüber vielleicht beständiger als das Hämatoxylin zeigen würde.

Uebermangansaures Kali gab damit selbst bei mehrfacher Abänderung der Bedingungen kein Acetylhämatein, sondern gleich Kohlensäure und Oxalsäure.

Mit Salpetersäure konnte durchaus kein Nitrokörper erhalten werden.

Chlor gab auch kein fassbares Produkt.

Mit Brom konnte man dagegen, aber nur bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen, zum Ziele kommen. 1.0 Acetylhämatoxylin wurde mit 3.03 einer 20procentigen Bromlösung in Eisessig (2 Moleküle Brom) im Zuschmelzrohr 3—4 Stunden lang bei 100—110° er-

hitzt. Aus der klaren tiefrothen Lösung setzten sich Krystalle ab, welche mit Eisessig und Aether abgewaschen und längere Zeit erst über Natronhydrat, dann über Chlorcalcium getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_5Br_4O_6(CH_3CO)_5$
C	37.56	—	37.90 pCt.
H	2.60	—	2.41 „
Br	39.08	37.93	38.64 „

Es lag also ein vierfach bromirtes Pentacetylhamatoxylin vor, obwohl nur zwei Moleküle Brom angewandt wurden. Die Ausbeute war übrigens nur 15 bis 20 pCt. der Theorie, was obiges Resultat verständlich macht. Wendete man 4 Moleküle Brom an, so erhielt man keine Krystalle. Das Produkt zersetzt sich oberhalb 180° ohne zu schmelzen.

II. Brasilin.

Die Reaktionen verliefen ganz ähnlich dem Hamatoxylin.

Mit Salzsäure erhielt ich aus der Eisessiglösung lange Krystallnadeln, die aber beim Umkrystallisiren nicht wieder zu erhalten waren.

Bromwasserstoffsäure verhält sich wie beim Hamatoxylin.

Mit Chlor und Brom konnte ich trotz vieler Versuche ebenso wenig wie Liebermann (diese Berichte IX, 1883) krystallisirbare Produkte erlangen.

Schwefelsäure verhält sich gegen Brasilin genau so wie gegen Hamatoxylin.

Die Kalischmelze lieferte neben Oxalsäure und Ameisensäure erhebliche Mengen von Resorcin. Eine weitere Dicarbonsäure ausser Oxalsäure war nicht nachzuweisen, so wenig wie beim Hamatoxylin.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub erhält man Resorcin, was ja E. Kopp schon längst (diese Berichte IV, 334) als Produkt der trocknen Destillation des Brasilins nachgewiesen hat.

Jodmethyl mit 4 Moleküle KOH auf 1 Molekül Brasilin angewandt, giebt einen ziegelrothen Körper, dessen Spektrum von dem des Brasilins sehr abweicht. Ferner giebt die alkoholische Lösung keine Reaktion mehr mit Eisenchlorid, auch die Reaktionen mit Alkalien sind verschwunden. Die Lösung in Alkohol oder in Eisessig zeigt eine schöne Fluorescenz aus dem Bronceen ins Gelbgrüne. Es liegt also wohl jedenfalls ein neuer Körper, ein Methylbrasilin vor, welches leider durch kein Lösungsmittel krystallisirt und analysenrein erhalten werden konnte.

Mit salzsaurem Diazobenzol giebt alkalische Brasilinlösung einen stickstoffhaltigen Körper, welcher aber nur 2.10 pCt. Stickstoff

enthielt, während schon bei Eintritt einer N=N-Gruppe 7 pCt. vorhanden sein müssten. Es lag also jedenfalls ein Gemenge mit unverändertem Brasilin vor, wofür auch die Farbproben sprechen. Eine Reinigung des Brasilinazobenzols konnte nicht erzielt werden.

Es wurde auch mit Acetylbrasilin gearbeitet. Weder durch Chamäleon noch durch Salpetersäure liess sich ein Acetylbrasilein erhalten. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Brasilein bekam man allerdings einen Körper, welcher vermuthlich das gesuchte Produkt erhielt, aber nicht rein zu erhalten war.

Viele Versuche mit Einwirkung von Brom auf Acetylbrasilin führten ebenso wenig zu fassbaren Produkten.

Die hier beschriebenen Versuche sind auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. Lunge im technisch-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich angestellt worden.

96. Chr. Dralle: Ueber die Oxydation des Purpurins.

(Eingegangen am 11. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass Krapp-Purpurin viel weniger beständig ist gegen Oxydationsmittel, als seine synthetisch dargestellten Isomeren und in dieser Beziehung noch mehr hinter dem Alizarin zurücksteht. Schunk und Römer (diese Berichte X, 175) haben gezeigt, dass eine Lösung von Purpurin in Kalilauge, dem Lichte ausgesetzt, nach kurzer Zeit entfärbt wird. Was aber dabei entsteht, war bis jetzt nicht bekannt. Ich habe den Versuch wiederholt und in dem Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit Aether Phtalsäure mit aller Sicherheit nachweisen können; der Schmelzpunkt des durch Sublimiren entstehenden Anhydrides 128°, derjenige des daraus darstellbaren Imides bei 226° und die Fluorescenzreaktion mit Resorcin stimmen vollkommen.

Ebenso entsteht Phtalsäure bei der Oxydation des Purpurins in alkalischer Lösung mittelst Ferridcyankalium. Dieses Reagens giebt auch mit Chinizarin Phtalsäure, dagegen mit Alizarin keine solche und überhaupt keinen krystallisirbaren Körper in dem ätherischen Extrakte.

Zürich, den 8. Februar 1884. Techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

97. R. Otto: Entgegnung.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Auslassungen des Herrn Lenz in seinen »Beitrügen zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst Salzsäure« (diese Berichte XVII, 209), sowie in dem Schreiben an den Redakteur der Chemiker-Zeitung vom 23. Januar d. J. (No. 9, S. 141) nöthigen mich zu den nachstehenden, nur auf den Kern der Frage bezüglichen Bemerkungen.

Die kleine Abhandlung — Mittheilung oder Notiz, wenn eine dieser Bezeichnungen mehr beliebt — des Herrn Lenz in der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 22, S. 393) führt den Titel: »Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtliche chemische Untersuchungen« und tritt diesem entsprechend, wie auch nach Inhalt, ohne Zweifel mit der Prätension auf, eine Methode für den genannten Zweck zu geben, so sehr auch der Autor gegen diese Auffassung als eine nicht beabsichtigte jetzt protestiren mag. Beweis dafür, dass die in Rede stehende Mittheilung auch von den Blättern, welche darüber referirten, als der Pharmaceutischen Zeitung¹⁾, der Pharmaceutischen Centralhalle²⁾, und die doch wohl von der Animosität, welche mir mit Unrecht von Herrn Lenz imputirt wird, frei sein dürften, in diesem Sinne aufgefasst worden ist. In jener Mittheilung hat Herr Lenz, nachdem er hervorgehoben, dass das aus verschiedenen als »arsenfrei« und »absolut arsenfrei« bezogenen Sorten Schwefeleisen des Handels mit arsenfreien Säuren entwickelte Schwefelwasserstoffgas nicht unbeträchtliche Mengen Arsen in das saure Untersuchungsobjekt überführte und dass dem Gase durch Waschen mit Wasser sein Arsengehalt keineswegs entzogen werde, die Behauptung aufgestellt, dass die Desarsenirung wohl gelinge, wenn man das Gas durch verdünnte und auf 60—70° erwärmte Salzsäure in mehreren mit einander verbundenen Flaschen streichen lasse.

Die von mir mit Herrn Reuss angestellten und in diesen Berichten (XVI, 2947), sowie im Archiv der Pharmacie (3. Rhe. XXI, 919) beschriebenen Versuche, wobei absichtlich, um den Werth des Verfahrens für gerichtlich-chemische Untersuchungen zu erproben, aus arsenhaltiger Salzsäure und arsenhaltigem Schwefeleisen ein stark arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas entwickelt wurde, haben nun gezeigt, dass einem solchen Gase, wenn man es, wie Herr Lenz vorschreibt, durch mehrere auf 60—70° er-

¹⁾ 1883, No. 32, S. 661 und 1884, No. 7, S. 48.

²⁾ 1883, No. 49, S. 563.

wärmte und mit verdünnter Salzsäure beschickte Flaschen leitet, keine nachweisbare Menge Arsen entzogen wird.

Unsere Versuchsergebnisse gestatten — und das ist des Pudels Kern — unzweifelhaft den weiteren Schluss, dass, auch wenn man, genau nach dem Vorgange von Hrn. Lenz verfahren, sich statt der arsenhaltigen Säure arsenfreier und statt des rohen, stark arsenhaltigen Schwefeleisens des Handels des sogen. »arsenfreien« oder »absolut arsenfreien«, nur minimale Mengen Arsen enthaltenden Präparates bedient, also mit einem Gase arbeitet, welches viel ärmer an Arsenwasserstoff ist, als das, welches zu unseren Versuchen angewandt wurde, nicht einmal eine partielle, geschweige denn eine absolute Desarsenirung desselben durch die Salzsäure stattfindet, und dass ein solches Gas demnach auch nicht für gerichtlich-chemische Untersuchungen auf dem in Rede stehenden Wege gereinigt werden kann.

Diese Behauptung halte ich ganz und voll so lange aufrecht, bis mir durch neue, natürlich mit der nöthigen Exaktheit angestellte Versuche die Unhaltbarkeit derselben nachgewiesen sein wird.

Wenn Hr. Lenz jetzt vermuthet, dass er mit einem lufthaltigen Gase operirt hat und auf den Gehalt desselben an Sauerstoff »bis auf Weiteres« die Verschiedenheit unserer Versuchsergebnisse glaubt zurückführen zu können, so gesteht er damit die Möglichkeit ein, dass er es, sehr bedauerlicher Weise, bei seinen Versuchen an der Umsicht hat ermangeln lassen, die bei wissenschaftlichen Versuchen unerlässlich sein dürfte. Wir haben, entsprechend unseren Angaben, mit einem Schwefelwasserstoffgase operirt, welches ausser Arsenwasserstoff, freien Wasserstoff und vielleicht auch kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen keine fremdartigen Beimengungen, vor Allem aber keine solche enthalten hat, welche wie Sauerstoff geeignet erscheinen, die Vorgänge wesentlich anders zu gestalten.

Uebrigens hat Hr. Lenz auch nicht einmal einwurfstrei den Beweis dafür erbracht, dass sein Gas, nachdem es die drei mit Salzsäure beschickten Flaschen passirt hatte, völlig frei von Arsen gewesen ist: dazu hätte es schliesslich auf einem anderen als dem von ihm beliebten Wege des Einleitens in Salzsäure auf Arsen geprüft werden müssen.

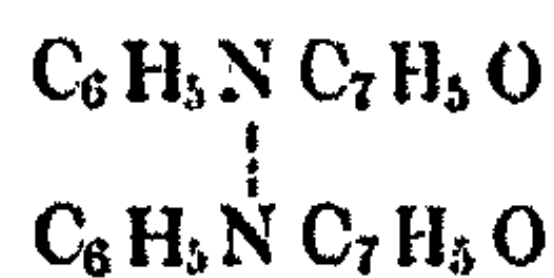
Braunschweig, den 14. Februar 1884.

98. D. Stern: Zur Kenntniss des Hydrazobenzols und Benzidins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIV.]

Die Veränderungen, welche das Hydrazobenzol durch die Einwirkung der Chloride und Anhydride der Säuren erleidet, sind bis jetzt nur wenig untersucht worden. Einige Versuche, welche ich nach dieser Richtung hin angestellt habe, sind im Folgenden beschrieben.

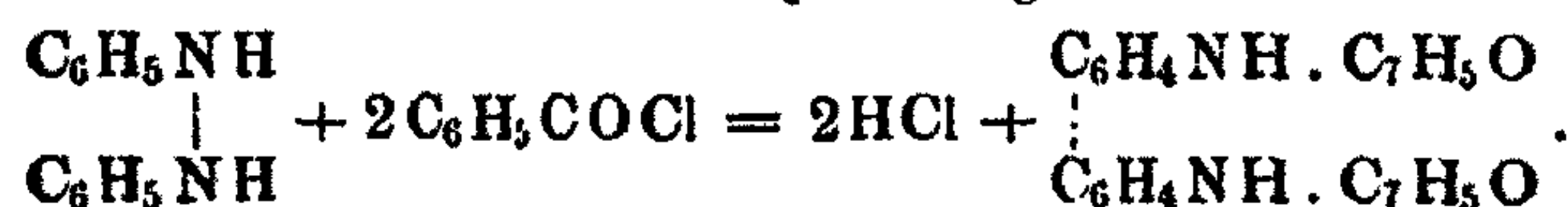
Dibenzoylbenzidin. Wenn man Hydrazobenzol mit Benzoylchlorid erwärmt, so bildet sich eine dunkle, in Wasser unlösliche Masse; mit Alkohol behandelt, löst sich dieselbe theilweise auf, während ein weisser krystallinischer Körper zurückbleibt. Letzterer ist in Alkohol, Aether, Säuren, Alkalien, Anilin und Chloroform unlöslich, kann aber aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden, und bildet bei langsamem Abkühlen schöne, farblose Nadeln, welche sich zu perlmutterglänzenden Blättchen vereinigen. Der Körper schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, sublimirt aber unzersetzt. Die Analyse führt zu der Formel $C_{26}H_{20}N_2O_2$, welche einem benzoylirten Hydrazobenzol



entspricht. Die Analyse ergab:

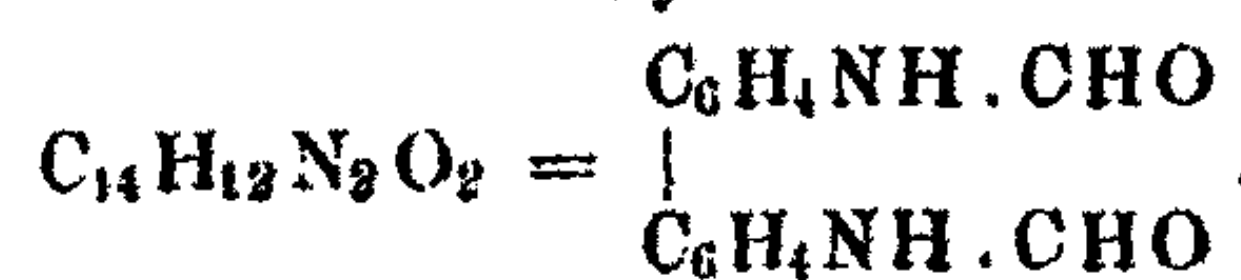
	Berechnet		Gefunden
C_{26}	312	79.59	78.92
H_{20}	20	5.10	5.34
N_2	28	7.14	7.36
O_2	32	8.17	—
	392	100.00.	

Dieselbe Verbindung lässt sich auch durch Digestion von Benzidin mit Benzoylchlorid in einer Einschlussröhre bei einer Temperatur von 100° gewinnen. Man darf also wohl annehmen, dass das in erster Phase gebildete Benzoylhydrazobenzol durch die gleichzeitig auftretende Salzsäure in den Benzidinkörper übergeführt werde:



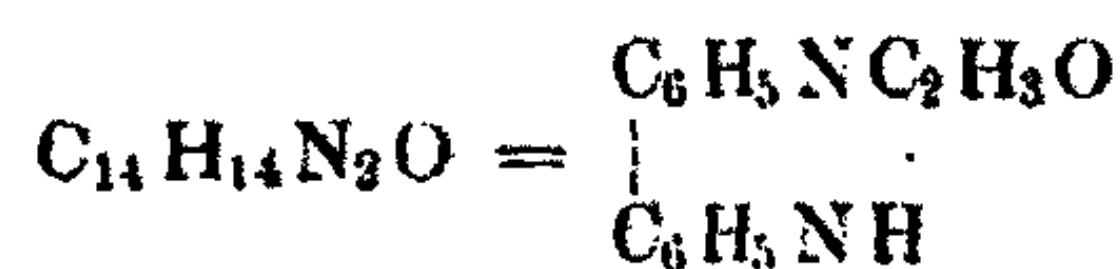
Diformylbenzidin. Hydrazobenzol mit Ameisensäure behandelt verwandelt sich in einen Körper, welcher ganz ähnliche Eigenschaften wie das Dibenzoylbenzidin besitzt. Er schmilzt ebenfalls bei einer sehr hohen Temperatur und sublimirt unzersetzt; er ist auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und muss daher gleich-

falls aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden, aus welchem er in Form eines grauen krystallinischen Pulvers erhalten wird. Dieselbe Substanz lässt sich auch durch Behandeln von Benzidin mit Ameisensäure gewinnen. Die Analyse führte zu der Formel



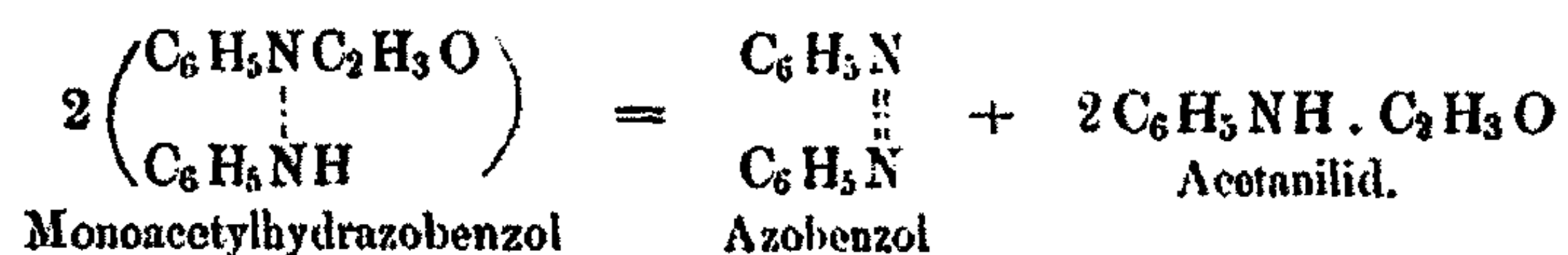
	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	70.00	69.26
H ₁₂	12	5.00	5.28
N ₂	28	11.66	11.57
O ₂	32	13.34	—
	240	100.00	

Monoacetylhydrazobenzol. Diacetylhydrazobenzol ist bereits von Schmidt und Schultz ¹⁾ durch längeres Kochen von Hydrazobenzol mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Wenn man aber die beiden Substanzen in der Kälte zusammenbringt, so beobachtet man Wärmeentwicklung, und es wird als Reactionsproduct eine krystallinische Masse erhalten, welche in kochendem Alkohol aufgelöst, in weissen Nadeln anschiesst. Dieser Körper ist in Wasser, Alkalien und Säuren gar nicht und in Aether schwer löslich; er schmilzt bei 159°. Die Analyse zeigte, dass hier ein monoacetyliertes Hydrazobenzol vorlag:



	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	74.33	74.11
H ₁₄	14	6.20	6.48
N ₂	28	12.39	12.39
O	16	7.08	—
	226	100.00	

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich diese Verbindung in Diacetylhydrazobenzol. Benzoylchlorid führt das Monoacetylhydrazobenzol in das Dibenzoylbenzidin über. Unter dem Einflusse der Wärme spaltet sich das Monoacetylhydrazobenzol in Azobenzol und Acetanilid.



¹⁾ Schmidt und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 207, 327.

Diese Umwandlung entspricht genau der bei dem Hydrazobenzol beobachteten, welches sich, nach den Beobachtungen von Prof. Hofmann, in Azobenzol und Anilin umsetzt. Bei der Destillation der Diacetverbindung war dem entsprechend die Bildung eines Diacetanilids zu erwarten: der Versuch ergab jedoch nur Acetanilid neben anderen Producten einer tiefgreifenden Zersetzung, welche ich nicht weiter verfolgt habe.

99. G. Merling: Ueber Belladonin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Die in dem soeben mir zugehenden Hefte dieser Berichte enthaltene vorläufige Notiz der HHrn. Ladenburg und Roth über Belladonin veranlasst mich, meine während der letzten Semester bei Bearbeitung dieses Alkaloïds gemachten Erfahrungen mitzutheilen. — Die Untersuchung des Belladonins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Kraut im Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover begonnen und später im hiesigen Universitätslaboratorium wieder aufgenommen, die Arbeit aber mit längeren Unterbrechungen nur langsam fördern können. Ich bedaure aufrichtig, mit Hrn. Professor Ladenburg nochmals in Collision zu gerathen, vermag aber in dessen kurzer Notiz über Belladonin keinen Grund zu finden, die einmal begonnene Arbeit wieder zu verlassen, zumal die von mir erzielten Resultate in mehr als einer Beziehung vollständiger sind als die der HHrn. Ladenburg und Roth. Das Material zu nachstehenden Versuchen verdanke ich durch Vermittelung der HHrn. Professoren Kraut und Zincke den HHrn. E. Merck in Darmstadt, Gehe & Co. in Dresden und Apotheker Jung in Kirchhain.

Das Rohbelladonin des Handels bildet einen gelb- bis schwarzbraunen, dickflüssigen Syrup, welcher, wie schon durch die vorläufigen Versuche Kraut's festgestellt, aus einem Gemenge von Atropin mit Belladonin besteht. Die Trennung beider Basen geschah in allen Fällen durch anhaltendes Kochen mit concentrirtem Barytwasser, wodurch das Atropin zersetzt wird und in Lösung geht, während das Belladonin als braunes Harz unzersetzt und ungelöst zurückbleibt. Es gelang nicht, die Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Durch eine Reihe von zum Theil sehr umständlichen Operationen von allen fremden Bestandtheilen befreit und bei 100 bis 110° getrocknet stellt

das Belladonin einen gelblichen, in der Kälte harten und spröden, bei Wasserbadtemperatur sich verflüssigenden Firniss dar. In Weingeist, Aether und Chloroform ist die Base leicht, in kaltem sowie heissem Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse der bei 100 bis 110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Base ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ stimmen, wonach das Belladonin sich vom Atropin durch Mindergehalt der Elemente eines Moleküls Wasser unterscheidet.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.27	75.08	74.87 pCt.
H	7.75	7.82	8.04 »

Das Platinsalz und Goldsalz des Belladonins sind gelbe pulverige Niederschläge, welche in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer und anscheinend nicht ohne Zersetzung löslich sind. Die Zusammensetzung derselben deutet auf Isomerie zwischen Belladonin und Atropin.

Nachstehende Analysen beziehen sich auf bei 100 bis 110° oder neben Schwefelsäure getrocknete Substanz.

	Berechnet für $(C_{17}H_{23}NO_2, HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	41.17	40.86	—	—	—	— pCt.
H	4.84	5.04	—	—	—	»
Pt	19.97	20.32	20.40	20.06	20.47	20.54 »

Das Goldsalz wurde nach dem Trocknen neben Schwefelsäure analysirt.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_2, HCl, AuCl_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.43	32.39	—	—	— pCt.
H	3.81	3.89	—	—	»
Au	31.28	31.25	31.16	31.17	31.22 »

Spaltung des Belladonins durch Barythydrat.

Belladonin wird selbst bei anhaltendem Kochen oder durch Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre nicht zersetzt. Völlige Zerlegung des Belladonins tritt dagegen ein, wenn man dasselbe mit einer weingeistig-wässerigen Lösung von Barythydrat längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Zur Zersetzung von 20 g Belladonin war bei Anwendung von 50 g Barytkrystallen, 500 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol ein 50stündiges Kochen am umgekehrten Kühler erforderlich.

Als basisches Zersetzungsprodukt des Belladonins wurde dabei ausschliesslich Tropin erhalten, welches durch die Analyse des Platin-

salzes und die krystallographische Bestimmung desselben durch Hrn. Professor Ulrich mit dem aus Atropin erhaltenen Tropin identisch befunden wurde.

Berechnet	Gefunden		
für $(C_8H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$	I.	II.	III.
28.15	28.28	28.19	28.10 pCt.

Die neben Tropin entstehende Säure konnte trotz vielfacher Bemühungen nicht krystallisirt erhalten werden.

Salzsäure fällt sie aus ihren Salzen als farbloses oder gelbliches, in Weingeist, Aether und Benzol leicht lösliches Harz aus, welches bei 100—110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	
	I.	II.
C	66.58	66.59 pCt.
H	6.22	6.75 »

Diese Zahlen stimmen annähernd auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$, das nächst höhere Homologe der Tropasäure, wenngleich nach obigen Analysen des Belladonins, sowie seines Gold- und Platinsalzes, die Bildung einer Säure von dieser Zusammensetzung nicht einzusehen ist.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	
C	66.66 pCt.
H	6.66 »

Ob diese Säure eine einheitliche Substanz ist, oder aus einem Gemenge verschiedener Säuren besteht, konnte nicht mit genügender Sicherheit entschieden werden. Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser, worin sich die Säure leicht löst, scheidet sich isatropasaurer Baryt in reichlicher Menge aus, doch gelang es nicht, die Säure so völlig in Isatropasäure überzuführen. Aus 5 g Säure wurden 2.8 g Isatropasäure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig analysirt wurde.

	Ber. für $C_9H_8O_2$	Gefunden
C	72.97	72.68 pCt.
H	5.40	5.39 »

Das Filtrat vom isatropasauren Baryt schied nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure beim Versetzen mit Salzsäure eine ölige, nicht erstarrende Säure aus, welche nach völligem Trocknen analysirt wurde.

	Gefunden	
	I.	II.
C	70.19	69.90 pCt.
H	6.25	6.21 »

Ich wage es nach diesen Versuchen noch nicht, eine bestimmte Ansicht über die Natur der sauren Spaltungsprodukte des Belladonins zu äussern, doch bin ich trotz der guten Uebereinstimmung der Ana-

lysen, welche mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt sind, geneigt, anzunehmen, dass im Wesentlichen Gemenge von Tropasäure mit Atropasäure und Isatropasäure vorlagen. Ich habe vor Kurzem eine grössere Menge Belladonin in Arbeit genommen und wird die fernere Untersuchung ergeben, in wie weit sich diese Ansicht bestätigt.

Was schliesslich die als Oxytropin bezeichnete Base betrifft, welche Hr. Ladenburg neben Tropin durch Kochen des Belladonins mit Alkalien erhalten hat und als ein Spaltungsprodukt des Belladonins anspricht, so kann ich berichtend dazu bemerken, dass dieselbe mit dem Belladonin gar nichts zu thun hat, sondern eine fremde, neben Atropin und Belladonin im Rohbelladonin von Gehe & Co. vorkommende Base ist. Ich habe dieselbe schon vor etwa einem halben Jahre entdeckt und Hr. Gehe seiner Zeit davon in Kenntniss gesetzt. Man gewinnt dieselbe leicht, wenn man das Rohbelladonin zur Entfernung des Atropins einige Stunden mit Barytwasser kocht und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure die Lösung mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches ein Gemenge verschiedener Basen darstellt. Aus 200 g Gehe'schem Rohbelladonin wurden so etwa 30 g des Basengemenges erhalten. Ob diese Basen, welche, wie gesagt, nur in dem Rohbelladonin der gedachten Fabrik vorkommen, in diesem als solche vorhanden oder aber, wie das Tropin, die Spaltungsprodukte fremder Alkaloïde sind, lasse ich vorläufig dahingestellt, doch glaube ich das erstere annehmen zu müssen, da sich der kohlen saure Baryt in Salzsäure klar löste und sich dieser Lösung durch Aether nichts entziehen liess.

Die Gesamtmenge der Basen wurde in Platinsalz verwandelt und dieses fraktionirt krystallisiren gelassen. Es wurden so im Ganzen 3 Krystallisationen erhalten, von denen die erste aus orangerothern Prismen, die beiden letzteren, sich im Aussehen gleichenden, aus gelbbraunen Krystallen bestanden. Die erste und die letzte Fraktion wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Beide Salze enthalten Krystallwasser, sie verwittern langsam an der Luft und verlieren ihr Wasser sowohl bei 100°, als auch neben Schwefelsäure vollständig. Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf wasserfreie, bei 100° im Luftstrome getrocknete Substanz.

	Fraktion I.		Fraktion III.
	Gefunden		Gefunden
	I.	II.	
C	27.20	—	28.34 pCt.
H	4.14	—	4.49 „
Pt	26.89	—	28.48 „
H ₂ O	4.90	4.96	4.89 pCt.

Hiernach liegen somit Salze verschiedener Zusammensetzung vor. Ich zweifle nicht, dass die der ersten Krystallisation angehörende Base identisch ist mit Ladenburg's Oxytropin. Ladenburg scheint den Krystallwassergehalt der Verbindung übersehen zu haben und dürften wohl die geringen Abweichungen seiner Analysen von der meinigen auf eine unvollständige Entwässerung seines Platinsalzes zurückzuführen und damit die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel sehr in Zweifel zu ziehen sein. Was nun das Platinsalz der Fraktion III. betrifft, so vermüthe ich, dass in dessen Base ein Isomeres des Tropins vorliegt. Mit Pseudotropin kann die Base nicht identisch sein, da das Platinsalz des ersteren wasserfrei krystallisirt. Für Tropinplatinchlorid berechnen sich:

C	27.76 pCt.
H	4.33 „
Pt	28.13 „
<hr/>	
+ 2 H ₂ O:	4.94 pCt.

Ich hoffe der Gesellschaft in Bälde weitere ausführlichere Mittheilungen über das Belladonin und die darin entdeckten fremden Basen machen zu können.

100. E. Nölting: Notizen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ueber Ortho-nitrobenzylchlorid.

Beim Nitriren von Benzylchlorid beobachteten Beilstein und Geitner¹⁾ neben dem krystallisirten Paranitrobenzylchlorid ein Oel, dessen Zusammensetzung sich dem Nitrobenzylchlorid näherte; sie vermütheten in demselben die Gegenwart eines Isomeren, untersuchten aber dasselbe nicht weiter.

Von verschiedenen Darstellungen von Nitrobenzylchlorid, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, stand mir eine gewisse Menge dieses Oeles zur Verfügung; ich unterwarf dasselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat (50 g pro Liter) und erhielt neben etwas Benzoësäure und einer gewissen Quantität Paranitrobenzoësäure reichliche Mengen von Ortho-nitrobenzoësäure. Die Trennung von Ortho- und Paranitrobenzoësäure nach dem Abtreiben der Benzoësäure mit Wasserdampf bietet keine Schwierigkeiten, da sowohl die freien

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 337.

Säuren als besonders auch die Baryumsalze sehr bedeutende Löslichkeitsunterschiede zeigen. Nach Metanitrobenzoesäure suchte ich vergebens. Wenn sich Metanitrobenzylchlorid bildet, so geschieht dies jedenfalls nur in sehr kleinen Mengen.

Die Orthonitrobenzoesäure wurde durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse des Baryumsalzes identificirt. (Gefunden 29.02 pCt. Baryum, berechnet 29.20 auf das wasserfreie, bei 110° getrocknete Salz.)

Nitriert man bei -15° , so erhält man nach Strakosch¹⁾ fast nur Paranitrobenzylchlorid; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich dagegen ziemlich viel der Orthoverbindung. Da sich die Nitrobenzylchloride weit leichter und schneller mittelst Permanganat oxydiren als die Nitrotoluole, so bilden sie ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Para- und Orthonitrobenzoesäure. Einige Versuche, aus dem Oel Orthonitrobenzaldehyd zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat: ich habe den Gegenstand übrigens nicht weiter verfolgt.

II. Ueber hochsiedende Phenole, die im Steinkohlentheer enthalten sind.

Dass in den hochsiedenden Produkten des Steinkohlentheers (Anthracenöle, Rohanthracen) auch Phenole enthalten sind, ist jedem Techniker, der sich mit diesen Substanzen beschäftigt hat, bekannt; jedoch sind dieselben meines Wissens niemals näher untersucht worden. Schon vor einigen Jahren habe ich versucht, durch Combination derselben mit Diazoverbindungen Farbstoffe darzustellen und erhielt auch in der That mit Sulfanilsäure gelbbraun, mit Naphtionsäure rothbraun färbende Körper, die aber, trotz des sehr billigen Ausgangsmaterials, mit den aus Naphtol u. s. w. dargestellten nicht concurrenzfähig sind. Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Versuche gemacht, um über die Natur dieser Phenole Aufschluss zu erlangen. Die Rohphenole, die aus den Theerölen durch Ausschütteln mit Natronlauge und nachheriges Füllen mit Säure erhalten waren, bildeten dickflüssige Oele. Ich verdanke dieselben der Güte der HHrn. Vale & Co. in Hamburg und Dittler & Co. in Höchst. Der Destillation unterworfen fangen sie bei 240–250° an zu sieden und destilliren unter theilweiser Zersetzung bis über 360°. Im Vacuum verläuft die Destillation ziemlich glatt. Ich untersuchte nur den über 300° siedenden Antheil. Sie enthalten noch Kohlenwasserstoffe in Lösung. Zur Entfernung derselben löste ich in Natronlauge, verdünnte mässig mit Wasser, wodurch eine gewisse Menge schmieriger Substanzen gefällt wurden und schüttelte die alkalische Lösung wiederholt mit Toluol aus. Die in Lösung ge-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1056.

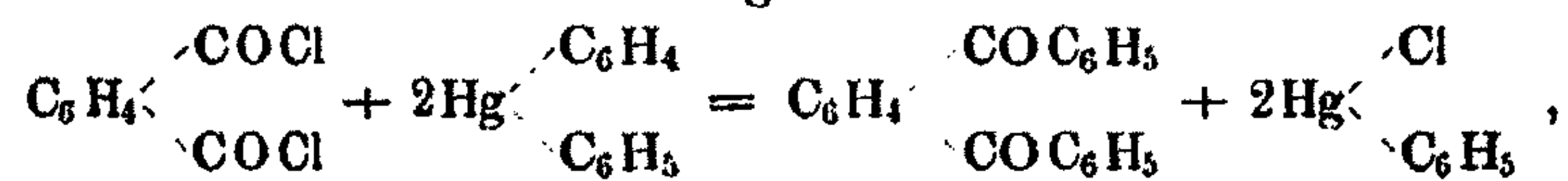
bliebenen Phenole wurden mit Säure gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und sodann mit Zinkstaub destillirt. Ich erhielt ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das halbflüssig war und das ich, ohne zu versuchen daraus krystallisirte Substanzen abzuscheiden, der Oxydation mit Chromsäure unterwarf. In dem Oxydationsprodukt konnte ich kleine Mengen Phenanthrenchinon und Anthrachinon nachweisen. Es ist also wahrscheinlich, dass im Theeröl die Phenole des Anthracens und Phenanthrens enthalten sind. Sicher ist jedenfalls, dass sich in demselben ausserdem noch eine grosse Anzahl anderer phenolartiger Körper befinden.

III. Ueber die Constitution des Phtalylchlorids (gemeinschaftlich mit G. von Bechi).

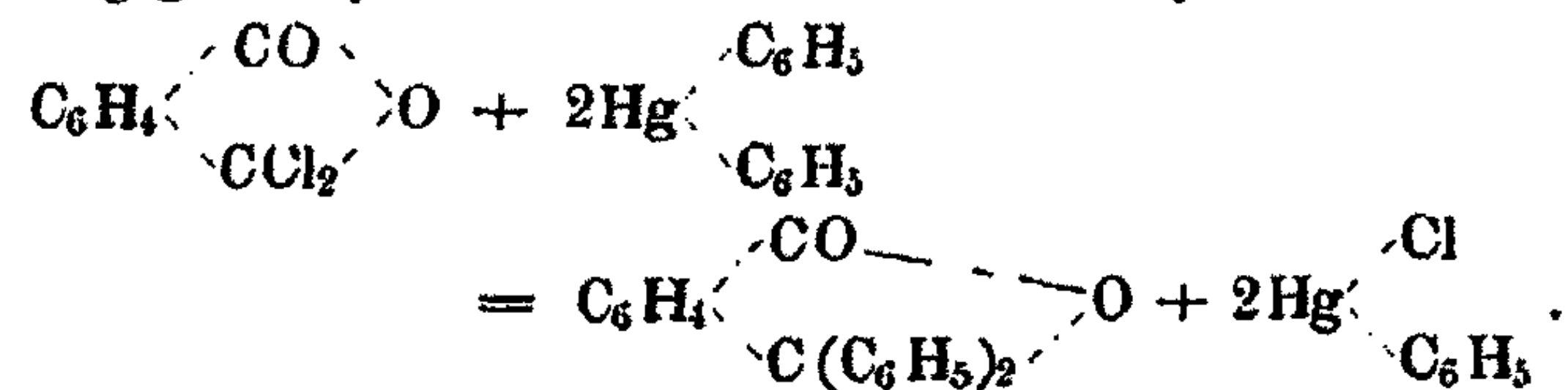
Dem Phtalylchlorid muss entweder die symmetrische Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$ oder die unsymmetrische $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CCl_2 \end{matrix} > O$ zukommen.

Die meisten Chemiker dürften wohl jetzt der letzteren den Vorzug geben in Anbetracht der Constitution des Phtalophenons und des Phtalids. Immerhin fehlt noch ein direkter Beweis, wenngleich die von Graebe ¹⁾ nachgewiesene Verschiedenheit der Aether aus phtal-sauren Salzen und aus Phtalylchlorid die Sache fast unzweifelhaft macht.

Wir haben schon vor längerer Zeit (Sommer 1880) einige Versuche angestellt, die die Frage nicht entscheiden, aber immerhin auch zu Gunsten der unsymmetrischen Formel sprechen. Ist Phtalylchlorid symmetrisch, so muss es beim Behandeln mit Quecksilberdiphenyl ein Diketon liefern nach der Gleichung:



ist es dagegen unsymmetrisch, so muss es Phtalophenon bilden:



Die Reaktion verläuft leider nicht glatt; trotz verschiedener Modifikationen der Versuchsbedingungen blieben entweder grössere Mengen der Materialien unverändert oder es trat vollständige Zersetzung ein. Wir erhielten zwar Phtalophenon, aber nur in geringer Menge; ein Körper von den Eigenschaften eines aromatischen Diketons (wie z. B. des Isophtalophenons von Ador), bildet sich neben Phtalophenon jedenfalls nicht.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 860.

Die besten Ausbeuten ergab uns folgendes Verfahren: 6 g Phtalylchlorid wurden mit 20 g Quecksilberphenyl und 20—30 g Benzol in zugeschmolzenen Röhren etwa 12 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Krystallen (Quecksilberphenylchlorid) abfiltrirt, dieselben mit Benzol nachgewaschen und das Benzol abgedampft. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, wobei Quecksilberphenyl und Quecksilberphenylchlorid zerstört, das unangegriffene Phtalylchlorid in Phtalsäure übergeführt wurden. Nach dem Erkalten und Abgiessen der Salzsäure wurde zuerst mit Wasser, dann mit Soda ausgekocht und der zurückbleibende geringe Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wir erhielten so reines Phtalphenon vom Schmelzpunkt 112° und allen sonstigen von Friedel und Crafft und Baeyer angegebenen Eigenschaften. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	83.85	84.05 pCt.
H	4.89	5.52 »

Hr. Professor Lehmann¹⁾ hatte die Güte, unser Produkt mit dem nach Friedel und Crafft dargestellten Phtalphenon mikrokrytallographisch zu vergleichen und hat die völlige Identität beider ausser Zweifel gestellt. Phtalphenon ist nach Hrn. Lehmann's Untersuchungen dimorph; in einer Modifikation (wahrscheinlich der stabileren) bildet es hexagonale Prismen in Combination mit der Basis, in der anderen dünne Blättchen von rhombischer Gestalt. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf die betreffende Abhandlung.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

101. A. Ladenburg: Synthese des Piperidins und seiner Homologen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kürzlich²⁾ habe ich der chemischen Gesellschaft mitgetheilt²⁾, dass es mir gelungen sei, durch Behandlung von Pyridin mit Natrium in alkoholischer Lösung kleine Mengen von Piperidin darzustellen. Die Ausbente aber liess noch viel zu wünschen übrig und so kam es, dass ich, obgleich schon seit vielen Monaten mit dieser Reaction beschäftigt, nicht im Stande war, nähere Angaben zu machen, über die Wasserstoffadditionsprodukte der homologen Pyridinbasen des Knochenöls

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie VI (1881), 62.

²⁾ Diese Berichte XVII, 156.

oder derjenigen, die nach meiner synthetischen Methode¹⁾ dargestellt werden können.

Durch eine kleine Modifikation des Verfahrens ist es mir aber jetzt gelungen, nahezu quantitative Ausbeute des Wasserstoffadditionsprodukts zu erhalten, und jedenfalls die Pyridinbase so vollständig zu zerstören, dass das direct gewonnene Reaktionsprodukt zur Reinigung nicht mehr in das Nitrosoderivat verwandelt werden muss.

Daraufhin bin ich gemeinschaftlich mit Hrn. D. Roth beschäftigt, grössere Mengen von Piperidin synthetisch darzustellen und die so gewonnene Base mit der aus Piperin genau zu vergleichen, wenn auch schon jetzt die Identität beider Basen als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann.

Ich habe aber weiter einige homologe Piperidinbasen dargestellt, über die ich heute, wenn auch nur kurz, berichten möchte.

In erster Linie habe ich Thierölpicolin der Reaktion unterworfen. Das Ausgangsmaterial war ein Picolin, das von Kahlbaum bezogen, zwischen 134° und 139° siedete und daher wohl als ein Gemenge von vorwiegend α -Methylpyridin mit etwas β -Methylpyridin angesehen werden kann. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation von dem gebildeten Natriumalkoholat getrennt, mit Salzsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt und eingedampft, wonach ein weisses krystallinisches Salz zurückblieb. Dieses wurde durch Natriumnitrit in Nitrosoverbindung verwandelt und diese aus starker saurer Lösung durch Aether ausgezogen, der Aether wurde abdestillirt und die in nahezu quantitativer Menge entstandene Nitrosoverbindung durch Salzsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat, das bräunlich gefärbt war, wurde mit Kali destillirt und aus den ersten Destillaten durch Kali die Base ausgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt. Zweimalige Fraktionirung genügte vollkommen zur Reinigung. Als Hauptprodukt wurde ein zwischen 121—124° siedendes farbloses Oel erhalten, das nur Methylpiperidin enthält, wahrscheinlich hauptsächlich die α -Verbindung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}N$
C	72.74	72.72 pCt.
H	13.27	13.13 "

Dieses Methylpiperidin ist isomer mit dem von Hofmann dargestellten Methylpiperidin $C_6H_{10}NCH_3$. Ihm kommt die Formel $C_6H_9(CH_3)NH$ zu. Es ist das erste Glied der homologen Reihe des Piperidins.

Die Base ist in Wasser sehr leicht unter Wärmeentwicklung löslich. Bei starkem Erwärmen der concentrirten Lösung scheidet sie sich aber theilweise aus. Ihr Geruch erinnert sehr an den des Piperidins, die

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1410 und 2059.

wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Das Chlorhydrat krystallisirt sehr leicht und ist luftbeständig. Es schmilzt sehr niedrig. Das daraus darstellbare Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich. Bei langsamer Krystallisation bilden sich compacte Tafeln und feine Nadeln, die vielleicht den zwei verschiedenen Methylpiperidinen entsprechen. Das Goldsalz fällt ölig, krystallisirt aber bald, es ist im Ueberschuss des Chlorhydrats leicht löslich. Mit Ferrocyankalium und mit Quecksilberchlorid entstehen in dem Chlorhydrat keine Niederschläge, während das bekannte Methylpiperidin $C_5H_{10}NCH_3$ mit beiden Reagentien schwer lösliche krystallinische Salze erzeugt. Auch das Pikrat der neuen Base ist viel löslicher als das der früher bekannten.

Ich beabsichtige demnächst die beiden Picoline des Thieröls vollständig von einander zu trennen und jedes einzelne der Einwirkung des nascenten Wasserstoffs zu unterwerfen. So wird es möglich werden, die Eigenschaften zweier Methylpiperidine genau festzustellen. Das dritte Methylpiperidin wird durch Reduktion des von mir gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Schrader dargestellten synthetischen γ -Methylpyridins gewonnen werden.

Einstweilen habe ich aus dem früher beschriebenen γ -Aethylpyridin die entsprechende Piperidinbase dargestellt. Die Methode war dieselbe, wie bei der Reduktion des Picolins, doch habe ich dabei die Reinigung mittelst der Nitrosoverbindung umgangen. Es geschah dies mit Rücksicht darauf, dass die salzsaure Lösung, aus der wie oben beschrieben das Nitrosomethylpiperidin entfernt war, bei der Destillation mit Kali nur sehr kleine Mengen von Base lieferte, von der wieder nur ein kleinerer Theil der Pyridinreihe angehörte.

Es wurde daher diesmal das direct erhaltene Chlorhydrat durch Kali zerlegt, die Base abgehoben und nach dem Trocknen über Kali rectificirt. Als Hauptportion wurde eine zwischen 142 und 146° siedende farblose Flüssigkeit erhalten, deren Analyse die Formel $C_7H_{13}N$ bestätigt:

	Gefunden	Berechnet
C	74.36	74.33 pCt.
H	13.13	13.27 »

Das γ -Aethylpiperidin besitzt einen an Coniin und Piperidin erinnernden Geruch. Es ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich bei der geringsten Erwärmung aus seiner wässrigen Lösung wieder aus. Das Chlorhydrat bildet schöne luftbeständige Nadeln. Dasselbe geht durch salpetrigsaures Natron leicht in eine ölige Nitrosoverbindung über. Das Platindoppelsalz bildet grosse Blätter. Das Golddoppelsalz scheidet sich ölig aus.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.62	30.62 pCt.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen bin ich beschäftigt und habe die Hoffnung, dadurch auch die Synthese des Coniins zu ermöglichen. Schon Hofmann's Arbeiten haben die Homologie des Coniins mit dem Piperidin sehr wahrscheinlich gemacht. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften des γ -Aethylpiperidins mit der Base aus dem Schierling bestärken wesentlich derartige Vermuthungen, und man darf daher auf die Resultate der Untersuchung über Propylpiperidine, die mich augenblicklich beschäftigen, gespannt sein. Auch die letzten Zweifel über die Natur des Tropidins werden voraussichtlich durch diese Arbeiten Erledigung finden.

H. Stöhr, der auch diesmal mich wieder unterstützte, sage ich besten Dank.

102. M. Ilinski: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosonaphtole.

[Aus dem Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Hrn. Prof. H. Salkowski veranlasst, das Verhalten der Nitrosophenol- resp. Nitrosonaphtoläther gegen Ammoniak zu untersuchen, um einerseits möglicherweise zu den Nitrosoamidokohlenwasserstoffen zu gelangen, andererseits, um an das Verhalten der Nitronaphtoläther gegen Ammoniak, womit sich gegenwärtig im hiesigen Laboratorium Hr. stud. Wittkamp beschäftigt, eine in der Nitrosoreihe parallele Untersuchung anzuknüpfen, bin ich auf den Gedanken gekommen, zuerst die bis jetzt noch nicht bekannte Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosophenole selbst zu studiren.

Schon beim kurzen Aufkochen des Nitroso- β -naphtols mit wässerigem Ammoniak findet eine Einwirkung statt. Nach dem Ansäuern geht ein ganz beträchtlicher Theil in die Lösung über. Aus dem rothbraunen Filtrate fällt Ammoniak feine, schmutzig grüne Nadelchen aus.

Ganz quantitativ verläuft die Reaktion erst beim kurzen (10 bis 15 Minuten) Erhitzen des Nitroso- β -naphtols mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Nach dem Erkalten findet man im Rohr schön ausgebildete feine, dunkelgrüne Nadeln. Man giesst den Röhreninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt von in sehr geringer Quantität entstandenem harzigem Rückstande ab und fällt mit Ammoniak.

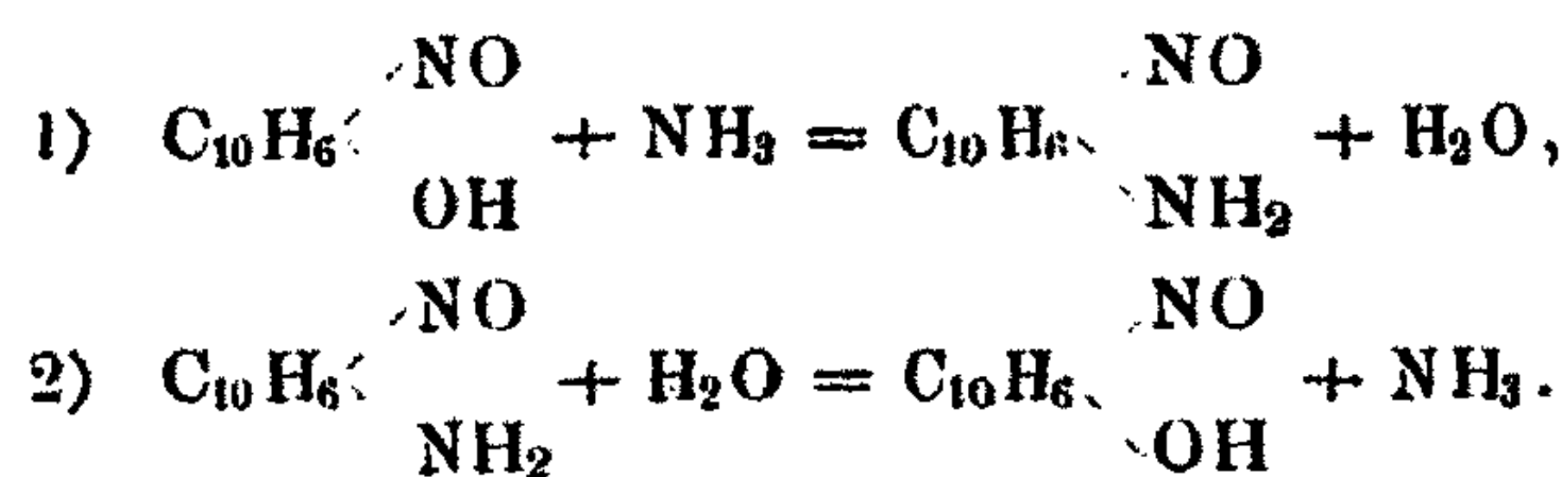
Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Am leichtesten ist der-

selbe in Alkohol löslich; in Wasser, auch in der Hitze, schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol bildet der Körper feine prismatische, schön dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 150—152°. Säuren, auch sehr verdünnte, nehmen den Körper mit Leichtigkeit auf; Ammoniak resp. verdünnte Kali- und Natronlauge fällen daraus dieselbe Base unverändert aus. Bemerkenswerth ist das Verhalten der neuen Base gegen concentrirte Kali- oder Natronlauge. Erhitzt man gelinde, so entsteht eine purpurrothe Lösung; die Reaction geht aber sogleich weiter und die Flüssigkeit füllt sich mit prachtvollen grünen, metallisch glänzenden Blättchen, gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge. Säuren verwandeln die grünen Blättchen in gelbe, seidenglänzende Nadeln.

Dieses Verhalten der neuen Base führte mich zu der Vermuthung, dass hier möglicherweise eine Rückbildung des Nitroso- β -Naphthols stattfindet. In der That ist das Endprodukt der Einwirkung der Alkalien auf die neue Base mit dem Ausgangsmaterial, dem Nitroso- β -naphthol, identisch, was durch das ganze Verhalten des entstandenen Körpers, wie auch durch die Wiederbildung der grünen Base mit Ammoniak erwiesen ist.

Wenn man von dem von Goldschmidt in dem letzten Hefte dieser Berichte (S. 213) ausgesprochenen Zweifel über die Constitution der Nitrosophenole vorläufig absieht, so wäre die einzig mögliche Constitution der neuen Base, die des Nitrosoamidonaphtalins¹⁾.

Die Bildung der Base, wie auch die Einwirkung der Alkalien darauf, wären dann durch folgende einfache Gleichungen ausgedrückt:



Die ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme.

	Gefunden	Berechnet
N	16.68	16.29 pCt.

In gleicher Weise reagirt das β -Nitroso- α -naphthol, jedoch erst bei höherer Temperatur. Das nähere Studium dieser Reactionen in der

¹⁾ Eine im Jahre 1860 von Wood dargestellte, von A. W. Hofmann (Ann. 113, 96) unter dem Namen Dinaphtylamin besprochene Base derselben Zusammensetzung, welche durch Reduktion des Dinitronaphtalins in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff entstanden ist, ist mit diesem Körper jedenfalls nicht identisch.

Naphtol-, wie auch in der Phenolreihe, die mehratomigen Nitrosophenole nicht ausgeschlossen¹⁾, möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung vorbehalten.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Nitrosonaphtole. Im Gegensatz zu dem Nitrosophenol, auf welches bekanntlich (Jäger, diese Berichte VIII, 1499) erst schmelzendes Kali reagirt, erfolgt die Reaktion sowohl in der α -, wie auch in der β -Reihe schon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Es resultiren dabei Salze amorph, ziegelroth bis violettroth gefärbter Säuren, unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrosogruppe zu Ammoniak. Ob der Stickstoff dabei ganz eliminirt wird oder nur zum Theil, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden. Das Studium dieser Reaktionen wird fortgesetzt.

Von Interesse wäre ferner festzustellen, ob die Nitrosonaphtoläther mit Ammoniak dieselben Körper liefern wie die Nitrosonaphtole selbst, resp. die dabei eintretende Reaktion kennen zu lernen.

Ueber diese, sowie über einige bei der Darstellung der Nitrosonaphtole gesammelte Erfahrungen und die nähere Charakterisirung der von Stenhouse und Groves kurz erwähnten Salze des Nitrosob-naphtols sowie dessen Methyläther hoffe ich bald Mittheilung machen zu können.

103. L. Wittkampff: Ueber Nitronaphtoläther und ihr Verhalten gegen Ammoniak.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie zu Münster in Westfalen.]
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. H. Salkowski veranlasste mich, die nitrirten Naphtoläther und ihr Verhalten gegen Ammoniak im Sinne seiner in der Phenolreihe ausgeführten Untersuchungen²⁾ zu studiren. Hiernach gehen die Nitrophenoläther durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Abspaltung der Oxyalkylgruppe in Amine über und zwar zeigt sich die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion erfolgt, von der Zahl der im Molekül des Aethers enthaltenen Nitrogruppen abhängig, sie erfolgt um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind. Die nach dieser Richtung in der Naphtolreihe angestellte Untersuchung,

¹⁾ Stenhouse und Groves (Ann. 188, 353) beobachteten eine Zersetzung des Dinitrosoorcins beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, ohne die Reaktion weiter zu verfolgen. Es ist wahrscheinlich, dass auch dort die oben besprochene Umsetzung stattfindet.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

die Charakterisirung der Nitronaphtoläther und ihrer durch das Ammoniak bewirkten Umwandlungen ist noch nicht zu Ende geführt und möchte ich mir durch nachfolgende vorläufige Mittheilung das weitere Studium derselben vorbehalten.

Die der Nitrirung unterworfenen Aethyl- und Methyläther des α - und β -Naphtols wurden im Allgemeinen nach dem Verfahren von Schäffer¹⁾ erhalten.

Von Nitroäthern der Naphtole sind bisher nur dargestellt der Dinitro- α -naphtoläthyläther von Martius²⁾ und die Trinitroderivate der Aethyl- und Methyläther des α - und β -Naphtols von Stadel.³⁾

Zur Gewinnung von Mononitro- β -naphtoläthyläther wurde β -Naphtoläthyläther in Eisessig gelöst und das Doppelte der theoretischen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.43 unter Abkühlung allmählich hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt, mit Wasser ausgefällt, wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Nach einigen Krystallisationen zeigte der neue Körper den constanten Schmelzpunkt $103-104^{\circ}$ und erwies sich durch die Analyse als Mononitronaphtoläthyläther. Der Formel $C_{10}H_6NO_2 \cdot OC_2H_5$ entsprechen die Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	66.41	66.27 pCt.
H	5.07	5.65 »
N	6.45	6.36 »

Der Aether ist in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig schwer löslich, leicht in der Wärme und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in hellgelben, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In Aether löst er sich leicht, in kochendem Wasser ist er fast unlöslich.

Die Anwendung derselben Nitrirungsmethode auf den β -Naphtolmethyläther und den α -Naphtoläthyläther lieferte ebenfalls neue Produkte, die durch Krystallisation aus Eisessig mit Leichtigkeit zu reinigen waren, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist.

Um das Verhalten des neu gewonnenen Aethers gegen Ammoniak zu prüfen, wurde derselbe mit wässrigem Ammoniak 6 Stunden im geschlossenen Rohre auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Es war keine Veränderung eingetreten. Erhitzt man höher auf $150-160^{\circ}$, so zeigt sich das Rohr mit einer dunkelorange gefärbten Flüssigkeit erfüllt, während an den Wänden eine schwarze, kohlige Masse haftet, die in kochendem Wasser und kochendem Alkohol unlöslich ist. Der filtrirte Inhalt des Rohres hinterliess beim Abdampfen einen geringen, orange gefärbten Rückstand, der mit Natronlauge übergossen Ammoniak entwickelte. Demnach scheint unter den angegebenen Bedingungen Ammoniak auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 289.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 82.

³⁾ Diese Berichte XIV, 899.

einen kleinen Theil des Aethers verseifend einzuwirken, indem sich Nitronaphtolammonium bildet, während der grössere Theil in die erwähnte dunkel gefärbte Materie übergeht, die nicht weiter untersucht wurde.

Die erwartete Zersetzung tritt dagegen bei 8stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° vollständig ein. Das Zersetzungsprodukt durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, krystallisirt in langen, glänzenden, orangerothern Nadeln und schmilzt bei 126—127°. In Alkohol löst es sich leicht, in kochendem Wasser ist es nur wenig löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab: N = 14.55, die Formel $C_{10}H_6NO_2 \cdot NH_2$ verlangt: N = 15.89. Das so erhaltene Nitronaphtylamin scheint mit dem von Jacobson¹⁾ aus Nitro- β -acetnaphthalid dargestellten, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 126—127° liegt, identisch zu sein. Für letztere Annahme sprechen namentlich die Eigenschaften eines Nitronaphtols, welches der Nitronaphtoläthyläther, aus welchem das Naphtylamin gewonnen wurde, mit alkoholischem Kali lieferte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° und stimmt hierin mit dem von Jacobson aus dem Nitro- β -acetnaphthalid, welches seinem Nitronaphtylamin zu Grunde liegt, dargestellten Nitronaphtol überein. Ich beabsichtige, um die Constitution des Nitronaphtylamins festzustellen, dasselbe nach den Angaben von Jacobson durch Reduktion der entsprechenden Acetverbindung in die Anhydrobase überzuführen.

104. O. Wallach und A. Kölliker: Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Amidoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Bereits vor einiger Zeit ist mitgetheilt worden²⁾, dass salzsaures Amidoazobenzol beim Erhitzen mit Essigsäure leicht in einen indulinartigen Farbstoff übergeht. Dieselbe Umwandlung bewirkt, wie wir fanden, starke wässrige Salzsäure. Schliesst man Amidoazobenzol mit rauchender Salzsäure in Röhren ein und erhitzt einige Zeit auf 100°, so bilden sich erhebliche Mengen eines Indulin. Dem Plan, welcher uns zunächst bei der Verfolgung dieser Beobachtungen leitete, nämlich nach eingehendem Studium der angegebenen Bildungsweise

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1791.

²⁾ O. Wallach, diese Berichte XV, 2829.

die Constitution der Induline zu erörtern, haben wir neuerdings entsagt, da von anderer Seite Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt sind; einige der von uns angestellten Versuche möchten wir aber beschreiben, weil sie uns einiges Interesse zu haben scheinen.

Kocht man 10 Theile reines salzsaures Amidouazobenzol mit 100 Theilen Salzsäure (1.12 spec. Gew.) an aufsteigendem Kühler, so ist nach Verlauf von wenigen Stunden alles Amidouazobenzol zerlegt. Leitet man jetzt durch die entstandene bräunlich roth gefärbte und ein wenig theerige Produkte enthaltende Flüssigkeit einen Dampfstrom, so geht ein krystallinischer Körper in das Destillat, der aus letzterem leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann und nach dem Verdunsten des Aethers als weisse, nach dem Trocknen leicht sublimirende Krystallmasse hinterbleibt. Derselbe Körper kann natürlich auch durch direktes Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Aether erhalten werden. In diesem Fall ist er meist mit färbenden Substanzen verunreinigt, von denen er durch Sublimation getrennt werden kann. Die nach der Sublimation gewonnenen weissen Krystallnadeln sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkalien und zeigen einen bedeutenden Chlorgehalt. Schon der bei verschiedenen Darstellungen verschieden gefundene Schmelzpunkt ($120-127^{\circ}$, 128 bis 130° , $125-135^{\circ}$, $143-145^{\circ}$, $156-157^{\circ}$) zeigt aber an, dass man es mit einem Gemenge zu thun hat. Es wurde daher die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei blieb ein geringer, nach dem Sublimiren über 200° schmelzender Rückstand, aus der Lösung aber wurden zunächst lange, haarförmige, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $129-130^{\circ}$ erhalten. Eine Bestimmung des Chlors in denselben ergab:

Ber. für $C_6Cl_3H_3O_2$	Gefunden
Cl 49.88	49.78 pCt.

Die Lösung dieser Krystalle in kochendem Wasser liess nach Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure einen gelben krystallinischen Niederschlag fallen. Nach dem Trocknen und Sublimiren schmolz diese Verbindung bei $163-164^{\circ}$ und zeigte einen intensiv chinonartigen Geruch. Danach ist nicht zu bezweifeln, dass die letztere Substanz Trichlorchinon und das analysirte Produkt Trichlorhydrochinon war, der in sehr geringer Menge auftretende, in Wasser unlösliche Rückstand aber Tetrachlorhydrochinon. In anderen Parthien der ursprünglichen Substanz wurde ein Chlorgehalt von 39.8, beziehungsweise 42.57 pCt. Chlor gefunden. Für Dichlorhydrochinon berechnet sich 39.56 pCt. Cl.

Die mit Wasserdämpfen aus saurer Lösung flüchtigen Antheile der Zersetzungsprodukte des Amidouazobenzols mit Salzsäure bestanden mithin aus einem Gemenge gechlorter Hydrochinone.

Diese Substanzen werden aber nur in verhältnissmässig geringer Menge gebildet, die Hauptprodukte befinden sich in der rückständigen salzsauren Flüssigkeit. Dampft man dieselbe im Wasserbade ein und behandelt die fast trockene Substanz mit concentrirter Salzsäure, so geht ein Theil in Lösung, ein anderer bleibt als krystallinischer, in concentrirter Salzsäure fast unlöslicher Rückstand. Die salzsaure Lösung enthält neben etwas Farbstoff grosse Mengen von Anilin und auch Ammoniak. Der Rückstand besteht wesentlich aus dem Chlorhydrat einer festen Base, die mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch Destillation und Krystallisation gereinigt wurde.

Der Siedepunkt der Base lag zwischen 265—268°. Der Schmelzpunkt bei 140°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_8N_2$	Gefunden
C	66.66	66.14 pCt.
H	7.40	7.43 »

Die feste Base ist also Paraphenylendiamin. Zum Ueberfluss wurde die Krystallform der aus einem Gemenge von Chloroform und Alkohol krystallisirten Base mit dem von *p*-Phenylendiamin anderer Bereitungsweise verglichen und die Identität nachgewiesen. Hr. Dr. Hintze, welcher die Güte hatte, diese Bestimmungen auszuführen, hat bei der Gelegenheit die von uns erhaltenen Paraphenylendiaminkrystalle genau gemessen und theilt über dieselben folgendes mit:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.3772 : 1 : 1.3624$$

$$\alpha = 67^\circ 2'$$

Flächen:

$$(001) \circ P \cdot \infty P(110) \cdot + P \infty (101).$$

Normalenwinkel:

$$001 : 110 = 76^\circ 1'$$

$$001 : \bar{1}01 = 56^\circ 1'$$

$$\bar{1}01 : \bar{1}10 = 70^\circ 16'$$

$$110 : \bar{1}10 = 103^\circ 29' \text{ (berechnet)}$$

$$= 103^\circ 37' \text{ (gemessen).}$$

Die gleichzeitige Anwesenheit von Anilin und Paraphenylendiamin in dem Spaltungsprodukt des Amidoazobenzols lässt sich übrigens auch daran leicht erkennen, dass Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) in der sauren Lösung sofort eine prachtvolle und intensive grüne oder blaue Färbung hervorrufen.

Die Reinigung der erwähnten Körper wird durchgehends durch anhaftende röthlich violette Farbstoffe etwas erschwert¹⁾, auch muss bemerkt werden, dass namentlich in der dunkel gefärbten alkalischen Flüssigkeit, welche zum Freimachen des Paraphenylendiamins aus seinen Salzen diente, sich in kleiner Menge noch ein anderer Körper befindet, der weder der alkalischen noch der sauren Lösung mit Aether entzogen werden konnte und wahrscheinlich Paraamido-phenol ist.

Durch das Vorstehende ist erwiesen, dass das Amidoazobenzol unter dem Einfluss wässriger Salzsäure ungemein schnell zerfällt und zwar — wenn man von den nur in geringer Menge auftretenden anderen Substanzen absieht — wesentlich in Anilin, *p*-Phenylendiamin, gechlorte Hydrochinone. Diese Spaltung ist aber nur erklärlich unter der Annahme, dass bei dieser Reaktion die Salzsäure wirkt wie freier Wasserstoff und freies Chlor (analog der Jodwasserstoffsäure). Der Wasserstoff reducirt das Amidoazobenzol nach der Gleichung: $C_6H_5N_2C_6H_4NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2$, das Chlor im Entstehungszustande wirkt zunächst oxydirend auf das *p*-Phenylendiamin ein, welches in Chinon verwandelt wird, das Chinon wird durch Salzsäure in Chlorhydrochinon übergeführt, letzteres kann durch Oxydation in Chlorchinon, dieses durch Salzsäure wieder in mehrfach gechlortes Hydrochinon übergehen u. s. f.

Eine solche Wirkungsweise der Salzsäure ist nicht neu. Dass z. B. bei der Reduktion von Nitrokörpern gechlorte Basen u. A. auftreten, ist schon mehrfach beobachtet worden und die bekannte Ueberführung von Chinon in Chlorhydrochinon durch Salzsäure lässt sich entsprechend deuten. Ueberraschend ist nur die Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der in diesem Fall die Reaktion erfolgt und der Umstand, dass dieselbe trotz der vielfachen Bearbeitung, welche das Amidoazobenzol erfahren hat, bisher unbekannt geblieben zu sein scheint.

Das gewöhnliche Amidoazobenzol ist nun auch keineswegs die einzige Azoverbindung, in deren Gegenwart die Salzsäure so leicht in Wasserstoff und Chlor sich zu spalten vermag. Von dem Einen von uns ist bereits gelegentlich der oben citirten Arbeit mitgetheilt worden, dass das Phenolazo-*p*-Amidotoluol,



¹⁾ Die Entstehung von Farbstoffen beim Kochen von Amidoazobenzol mit Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht kann man fast ganz verhindern, wenn man der Masse eine kleine Menge metallisches Quecksilber zusetzt. Die Anwesenheit des Quecksilbers hintertreibt augenscheinlich die Oxydation der vorhandenen Basen durch freiverdendes Chlor, s. u.

mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, im wesentlichen in Toluylendiamin und Paraamidophenol zerfällt, unter gleichzeitiger Entstehung einer »farblosen, in Aether löslichen, gut krystallisirenden Substanz von saurem Charakter«. Es stellt sich nun heraus, dass diese, damals als Nebenprodukt erhaltene Verbindung auch chlorhaltig ist und in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht. Für eine Analyse reichte das augenblicklich vorhandene Material nicht aus.

Der Nachweis, dass unter dem Einfluss von Salzsäure das Amidoazobenzol zunächst vollständig reducirt wird, zeigt jetzt klar, dass die Indulinbildung aus demselben mit Hilfe wässriger Salzsäure als ein secundärer Process aufgefasst werden muss. Betrachtungen über die Art dieses Processes anzustellen, unterlassen wir aus den eingangs angedeuteten Gründen und möchten nur noch erwähnen, dass das *p*-Phenylendiamin unter allen möglichen Bedingungen Farbstoffe giebt, z. B. beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin¹⁾, beim Erhitzen mit Trichlorhydrochinon in wässriger Lösung u. s. f.

105. John Francis Walker: Ueber einige Aether des Nitrosophenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das freie Nitrosophenol ist bekanntlich ein sehr reaktionsfähiger aber auch ein verhältnissmässig leicht zersetzlicher Körper und in Folge dessen vollziehen sich die Umsetzungen, welche dasselbe mit anderen Substanzen liefert, häufig wenig glatt und unter Bildung unerquicklicher Nebenprodukte. Könnte man nun der Verbindung durch Ueberführung in einen Aether grössere Beständigkeit verleihen, so würden sich vermuthlich manche interessante Reaktionen der Nitrosophenole, namentlich solche, welche zu Farbstoffbildungen führen, besser verfolgen lassen. Aus diesem Grunde hat mich schon vor längerer Zeit Prof. Wallach veranlasst, einige der noch unbekanntten Aether von Nitrosophenolen darzustellen und möchte ich heut die erhaltenen Verbindungen, welche uns als Ausgangsmaterial für andere Arbeiten dienen sollten, kurz beschreiben, da von anderer Seite²⁾ Versuche in ähnlicher Richtung in Aussicht genommen worden sind.

¹⁾ Diese Berichte IX, 835.

²⁾ Diese Berichte XVII, 215.

Das für die Aetherdarstellung dienende Nitrosophenolnatrium stellt man sich bequem auf folgendem Wege dar:

In eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Molekül Natriumäthylat in Alkohol wird 1 Molekül Phenol und darauf 1 Molekül Amylnitrit eingetragen, die Flüssigkeit gut umgerührt und in einer flachen Schale sofort unter einen Schwefelsäureexsiccator gesetzt. Nach einiger Zeit ist die Masse fast ganz zu Nitrosophenolnatrium erstarrt, sie wird abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und auf porösen Platten getrocknet. Das so erhaltene Material ist zur weiteren Verarbeitung unmittelbar verwendbar.

Benzoylnitrosophenol. Zu trockenem, mit trockenem Aether (oder Chloroform) überschichteten Nitrosophenolnatrium wird 1 Molekül Benzoylchlorid gefügt, gut umgeschüttelt und nach halbstündigem Stehen der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das auf dem Filter befindliche mit Soda, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform oder aus Chloroform allein, eventuell unter Beifügung von Thierkohle umkrystallisirt.

Der so erhaltene Aether $C_6H_4(NO)O(C_6H_5CO)$ besteht aus gelblichen Nadeln, die unter Zersetzung zwischen 168° – 175° schmelzen. Er ist sehr löslich in Chloroform und in heissem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien wird er schnell zersetzt. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt er dieselbe Reaction wie Nitrosophenol.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.72	68.51 pCt.
H	3.96	4.33 »

Aethylkohlen-saures Nitrosophenol. Der Versuch wird in derselben Weise wie der eben beschriebene angeordnet, aber das Benzoylchlorid durch 1 Molekül Chlorkohlensäureäthyläther ersetzt. Die Reaction verläuft sehr heftig und neben Chlornatrium wird der Aether $C_6H_4(NO)O(CO_2C_2H_5)$ gebildet. Derselbe ist sehr löslich in heissem Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und kann durch Krystallisation leicht in goldgelben bei 109° schmelzenden Nadeln erhalten werden.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	55.26 pCt.
H	4.62	4.88 »

Ersetzt man den Chlorkohlensäureäthyläther durch den Methyläther, so erhält man ein entsprechendes bei 137° schmelzendes, in Aether schwer lösliches Produkt, das aus Chloroform in gelben Prismen krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
C	53.03	52.90 pCt.
H	3.86	4.24 »

Auch Acetylenchlorid setzt sich mit Nitrosophenolnatrium um. Die entstehende Verbindung ist aber weniger beständig als die oben erwähnten und noch nicht näher untersucht worden.

Vom Mononitrosoresorcin wurden auch bereits einige Aether gewonnen, dieselben sind aber noch nicht analysirt und sollen die betreffenden Producte bei anderer Gelegenheit beschrieben werden. Die Darstellung des Mononitrosoresorcinnatrium, das von A. Fèvre¹⁾ zuerst erhalten worden ist, lässt sich besonders bequem in der Weise vollziehen, dass man concentrirte alkoholische Lösungen von 1 Molekül Natriumalkoholat und 1 Molekül Resorcin in einer Porzellanschale mischt und unter beständigem Umrühren 1 Molekül Amylnitrit in die Lösung giesst. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die ganze Masse und braucht nur zerrieben und durch Waschen mit Aether vom anhaftenden Amylalkohol befreit zu werden, um für Zwecke der Umsetzung brauchbar zu sein.

106. Hugo Schiff: Ueber Oxalamidosäuren.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der von Kretschy (Monatshefte 1884, 28) gelieferte Nachweis, dass die bei Oxydation von Kynurensäure entstehende Säure identisch ist mit *o*-Benzamoxalsäure, sowie die Thatsache, dass dieselbe Säure aus Carbostyryl (Friedländer und Ostermeier)²⁾, aus Acetyltetrahydrochinolin (L. Hoffmann und W. König)³⁾, aus Indoxylsäureäther (Baeyer)⁴⁾ erhalten wurde, und die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich auch bei Oxydation anderer hierher gehöriger Körper bilden werde, lassen es wünschenswerth erscheinen, Oxalamidosäuren und ihre Derivate, als Vergleichsobjekte, nach einer einfacheren Methode darzustellen, als die zu Anfang vorigen Jahres von Griess (diese Berichte XVI, 336) kurz angedeutete Methode der Darstellung der *m*-Benzamoxalsäure. Nachfolgende sich auf diesen Gegenstand beziehende Notizen sind Bruchstücke einer bereits vor Jahresfrist begonnenen Arbeit, welche ich dann, wegen Umbau des Laboratoriums, habe längere Zeit unterbrechen müssen.

¹⁾ Compt. rend. 96, 790 und diese Berichte XVI, 1101.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

³⁾ Diese Berichte XVI, 734.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 778.

Oxaläther mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt, löst beim Erwärmen *m*-Amidobenzoësäure leicht auf. Lässt man die Lösung kurze Zeit rückfliessend kochen, so erstarrt sie beim Erkalten zur Krystallmasse, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose glänzende Nadeln ergibt. Mit Furfurol geben sie keine rothe Reaction mehr, woraus zu schliessen ist, dass die Verkettung mittelst der Amidogruppe stattgefunden hat. Die Analyse führt zur Formel des



Die Verbindung schmilzt bei 225°, aber ehe sie noch völlig geschmolzen ist, beginnt bereits ein Theil wieder zu erstarren und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse. Es bleibt ein nur schwachgefärbter, in Alkohol nur noch sehr wenig löslicher, nicht ohne Zersetzung schmelzender Körper, welcher sich leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und durch Wasser unverändert gefällt wird. Bei Bildung dieses Körpers destillirt zugleich eine farblose Flüssigkeit. Die Erwartung, dass sich unter Abscheidung von Alkohol die Ver-

bindung $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, die wirkliche Oxalamidobenzoësäure,

bilden werde, fand sich nicht bestätigt. Die Flüssigkeit erweist sich als reiner Oxaläther und der weisse Körper zerfällt beim Kochen mit Kalilauge allerdings in Oxalat und Amidobenzoat, aber die Analyse deutet auf die Formel der



Die Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Benzamoxalsäureäther führt nicht glatt zum Benzamoxamid, sondern es bilden sich noch andere Verbindungen, welche mich bis jetzt das Benzamoxamid noch nicht rein erhalten liessen. Aber in den Benzoësäureantheil kann leicht eine Amidogruppe eingeführt werden, wenn man *m*-Amidobenzamid auf weingeistigen Oxaläther reagiren lässt. Der



krystallisirt aus Alkohol in Büscheln von kleinen weissen Nadeln, welche bei 191.5° schmelzen. Beim Ueberhitzen dieses Aethers oder besser beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Amidobenzamid entsteht daraus das

m-Oxalyldibenzamsäurediamid, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, als ein kaum krystallinisches, weisses, unschmelzbares, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äusserst wenig lösliches Pulver.

Wird mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnter Malonsäureäther mit *m*-Amidobenzoësäure einige Stunden rückfliessend erhitzt, so entstehen gleichzeitig beide den Oxalsäurederivaten entsprechende Verbindungen. In geringer Menge scheidet sich die



bereits während des Kochens als blendend weisses Krystallpulver ab. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats und Umkrystallisiren des Rückstandes erhält man als Hauptprodukt der Reaktion silberglänzende Nadeln des



welche bei 172—173° schmelzen. Bei derselben Temperatur erstarrt auch die Masse auf's Neue, indem Malonsäureäther abdestillirt und sich Malonyldibenzamsäure bildet.

Die beim Schmelzen dieses Aethers, sowie der entsprechenden Oxalverbindung zu beobachtenden Erscheinungen sind fast genau dieselben, welche Kretschy (a. a. O. p. 26) für die geschmolzene *o*-Benzamoxalsäure beschreibt und die dabei stattfindende Umsetzung dieser Letzteren ist wohl eine der Umsetzung der Aether entsprechende. Amidosalicylsäure (1, 2, 5) giebt mit Oxaläther ebenfalls einen krystallisirten Aether einer gepaarten Oxalsäure.

Weniger leicht und weniger glatt verläuft die Einwirkung von Oxaläther auf Amidosäuren der Fettreihe. Alanin löst sich langsam aber reichlich in kochendem Oxaläther. Die erkaltete dickflüssige, etwas gefärbte Flüssigkeit durchzieht sich im Verlauf einiger Tage mit Krystallen. Wasser nimmt den flüssigen Antheil leicht auf und hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche aus heissem Wasser in langen dünnen, seideglänzenden Nadeln anschießt. Sie schmelzen bei 135—138°, doch nicht völlig constant, da sie sich beim Schmelzen theilweise zersetzen. Sie besitzen neutrale Reaction und bei der Zersetzung mit Kalilauge oder mit Salzsäure geben sie kein Alanin mehr, wohl aber Aethylamin. Weiterhin wurde dann auch mittelst vorgelegten Barytwassers dargethan, dass das Alanin vom Oxaläther unter schwacher Kohlensäureentwicklung gelöst wird. Die Nadeln sind kein Aethyloxamid, welches wesentlich andere Eigenschaften besitzt, aber die Analyse entspricht einem



Bei der systematischen Aufarbeitung der bei der Darstellung von Diäthyloxamid reichlich sich bildenden Nebenprodukte habe ich diese Verbindung nicht auffinden können.

Der in der wässrigen Lösung verbleibende Antheil des ursprünglichen Reaktionsproductes bleibt beim Verdunsten als farblose, auch

nach Monaten und auch aus anderen Lösungsmitteln nicht krystallisierende Glasmasse zurück. Er ist eine starke Säure, welche die Carbonate leicht zersetzt und sehr lösliche Salze bildet. Durch Ueberführung in Baryumsalz wurde eine sehr geringe Menge freier Oxalsäure eliminirt; die Analyse des Salzes gab aber kein befriedigendes Resultat und machte den Eindruck, als ob es sich um ein nicht leicht zu trennendes Gemenge handele, welches jedenfalls der Hauptsache nach aus Oxalamidopropionsäuren besteht, da durch Spaltung mittelst Salzsäure wieder Oxalsäure und Alanin daraus erhalten werden kann.

Es sind diese Arbeiten seit Kurzem wieder aufgenommen worden und es wird gerade jetzt versucht, ob mit Bernsteinsäureäther oder mit Sebacylsäureäther leichter zu reinigende Produkte erzielt werden können. Mit höheren Amidosäuren scheint dies nicht zu gelingen. Asparaginsäure gab auch nach vieltägigem Kochen mit Oxaläther keine entsprechende und auch keine unter Abscheidung von Kohlensäure sich bildende Verbindung. — Die Lösung von Leucin findet unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure nur äusserst langsam statt (1g in 10—12 Stunden) und führt zu einer gefärbten Flüssigkeit, woraus eine krystallisirte Oxalamidocaprionsäure bis jetzt nicht abgetrennt werden konnte. Hierher gehört auch die von A. Piutti im hiesigen Laboratorium untersuchte Phtalamidbenzoësäure (Gazzetta chimica XIII, 329), deren Verbindungen sich wohl leichter mittelst des Phtalsäureäthers erhalten lassen werden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

107. W. Spring: **Differentialdilatometer und dessen Anwendung bei Untersuchungen über die Entstehung der Alaune¹⁾**. (Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich mich vor einiger Zeit²⁾ mit der Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Alaune beschäftigte, bemerkte ich, dass, wenn man die krystallisirten Salze, ohne sie vorher einige Zeit erwärmt zu haben, anwendet, keine Uebereinstimmung in den Resultaten zu erzielen ist; von einer Bestimmung zur anderen gab derselbe Alaun Ausdehnungscoefficienten, die vom einfachen bis zum dreifachen und oft noch mehr hinaus unter einander abwichen. Erwärmt man aber die Salze vorher während einiger Stunden in einem Olivenölbad bei circa 50—60°, so hören die Schwankungen bei den Bestimmungen auf und

¹⁾ Ausführlich in den Bulletins de l'Académie de Belgique (3), T. VI, No. 12.

²⁾ Diese Berichte XV, 1254a.

man findet, dass jedes Salz sich nicht nur constant ausdehnt, sondern dass zwischen 0° und 50° beinahe alle Salze denselben Ausdehnungscoefficienten besitzen. Man findet die Zahlen, die bei jenen Bestimmungen gefunden worden waren, in der von mir in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung.

In hatte mir vorgenommen, die Ursache zu erforschen, welche die Differenzen bei der Ausdehnung der Alaune hervorruft, je nachdem man die Alaune vorher erhitzt hat oder nicht, als die Arbeit von E. Wiedemann über die Ausdehnung der Wasser enthaltenden Salze erschien¹⁾. Hr. Wiedemann zeigte, dass die Alaune und andere Salze, in deren Constitution Wasser eintritt, Wasser verlieren, wenn man sie über eine gewisse Grenze erhitzt und sich alsdann in Salze anderer Zusammensetzung verwandeln; es war also möglich, dass die Unregelmässigkeiten bei der Ausdehnung dieser Salze von der durch Wärme verursachten Aenderung in der Zusammensetzung herrührten.

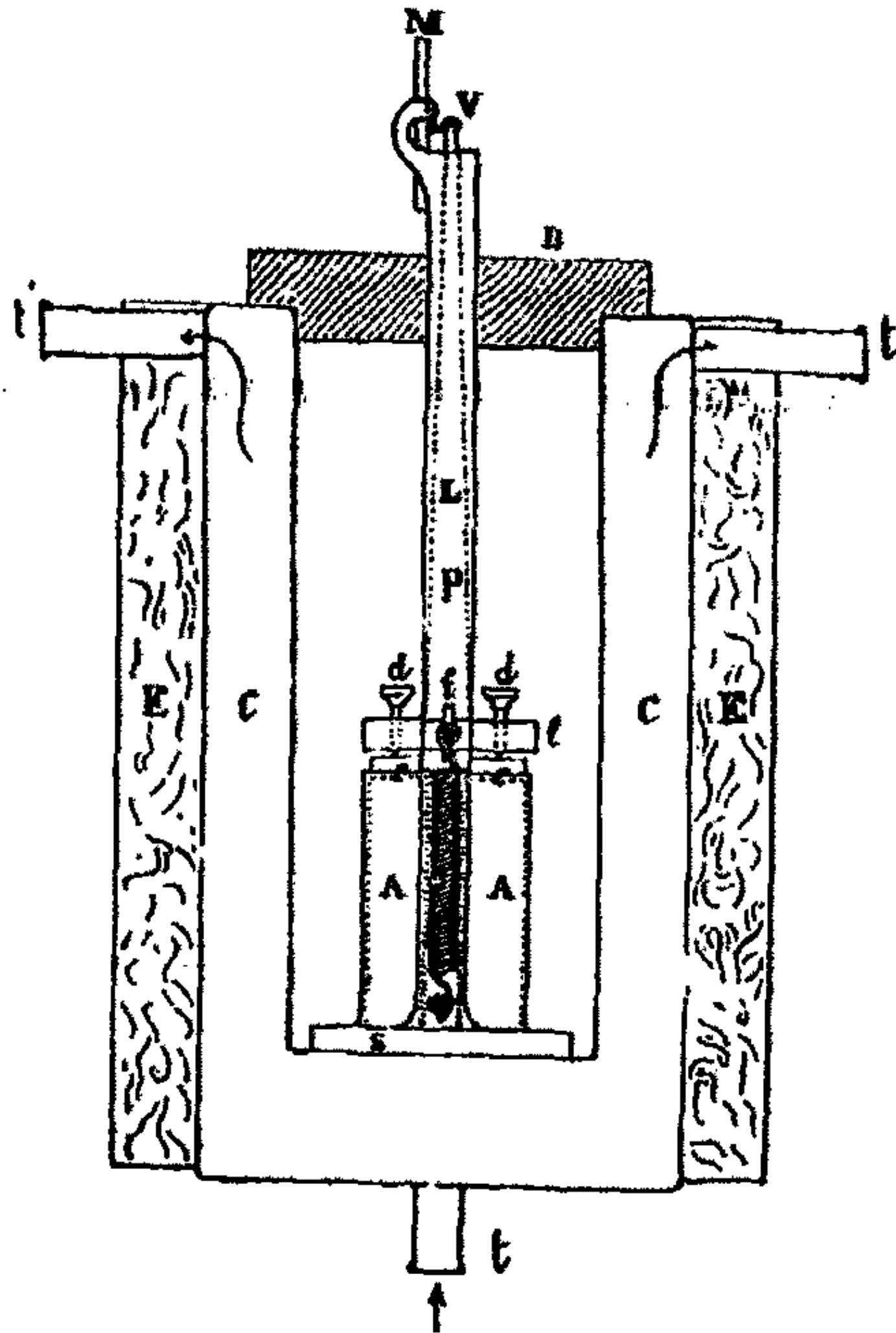
Wenn man die Alaune einige Stunden im Vacuum bei 70° erwärmt, so gehen sie in Salze über, die weniger Wasser enthalten, zu gleicher Zeit beständiger sind und sich auch regelmässiger ausdehnen müssen. In den Wiedemann'schen Versuchen wurden die Salze in Quecksilber oder Oel derart eingetaucht, dass das durch die Dissociation, welche die Wärme verursacht, frei gewordene Wasser mit dem theilweise entwässerten Salze in Contact blieb. Dadurch konnte die Dissociation gehemmt und selbst über eine gewisse Temperatur vollständig verschoben werden. Es schien mir deshalb von Nutzen nachzusehen, auf welche Weise das Volumen der hydratisirten Salze sich ändert, wenn man das Hydratwasser durch die Hitze frei entweichen lässt. Es liess sich ja vermuthen, dass die bei niederen Temperaturen beobachtete regelmässige Volumenänderung nicht in der eigentlichen Wärmeausdehnung der Salze ihr Begründen findet, sondern als Resultate jener Ausdehnung und der durch die beginnende Dissociation herbeigeführten Contraction aufzufassen ist. Mit solcher Hypothese wäre es unmöglich, mit unseren jetzigen Hilfsmitteln den wahren Ausdehnungscoefficient der wenig beständigen hydratisirten Salze zu bestimmen.

In dieser Absicht führte ich eine Vergleichung der Ausdehnung der Alaune mit Hilfe folgenden Apparates aus, welcher ermöglicht, diese Vergleichung ausserhalb einer Flüssigkeit (Quecksilber oder Oel) vorzunehmen.

CC,EE ist ein aus doppelter Hülle bestehender Trockenschrank, in welchem durch Acetondampf oder den Dampf eines anderen Körpers eine constante Temperatur erreicht wird. Man giebt den Sub-

¹⁾ Annalen der Physik Bd. XVII, S. 561.

stanzen, deren Ausdehnung man vergleichen will, durch Pressung die Form eines Cylinders von gleicher Höhe A, A' . Diese beiden Cylinder stehen aufrecht auf einem Messingsockel s ; auf dem oberen Theil desselben ruht ein mittelst Feder und Schrauben verbundener kleiner Messingbalken l . Dieser Balken kann sich frei auf und ab in der Ebene der Cylinder bewegen, ebenso eine Schaukelbewegung ausführen.



Es ist leicht zu ersehen, dass, wenn die zwei Cylinder A und A' sich gleich ausdehnen, der Balken l sich einfach parallel heben wird, aber wenn die Ausdehnung eine ungleiche ist, so wird der Balken noch eine Schaukelbewegung ausführen.

Es muss diese Schaukelbewegung bestimmt werden; da sie nun sehr klein ist, muss man sie leicht sichtbar machen. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte des Balkens l ein Stab L (auf der Figur punktirt, da er sich hinter der Rahmenfügung P befindet). Das Ende V dieses Stabes ist mittelst einer Zugstange mit einem beweglichen Spiegel verbunden. Um eine geringe Verschiebung des Spiegels bestimmen zu können, bedient man sich des Poggendorff'schen Fernrohrs.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn der Balken selbst parallel gehoben wird, auch der Stab L sich in die Höhe bewegen wird; da diese Bewegung sehr gering ist, wird der Spiegel M keine Verschiebung

erfahren; wird im Gegentheil l eine Schaukelbewegung gegeben, so gering diese auch sein kann, so reisst sie den Spiegel sofort mit sich. Man kann an der Grösse der Axendrehung des Spiegels die Differenz der Ausdehnung der Cylinder A und A' bestimmen.

Es kann auch durch das Differentialdilatometer die lineare Ausdehnung α eines Cylinders L bestimmt werden, wenn zur Vergleichung die lineare Ausdehnung β eines Cylinders L' bekannt ist, denn es ist leicht ersichtlich, dass:

$$\alpha = \frac{L_1 - L_1'}{L_0} + \beta.$$

Der Apparat wurde mittelst eines Cylinders aus reinem Zink und eines anderen aus reinem Zinn empirisch graduirt; es fand sich hieraus, dass 1 mm der Poggendorff'schen Eintheilung = 0.000224 mm des Cylinders. Man kann, wenn nöthig, die Empfindlichkeit noch vermehren.

Es wurde alsdann die Ausdehnung des Messings bestimmt, welche

$$\alpha = 0.000018484$$

ergab.

Dieser Coefficient variirt bei den verschiedenen Beobachtern von 0.0000185 bis zu 0.00001875.

Für den Ausdehnungscoefficienten des Cadmiums wurden gefunden: 0.00002922 anstatt 0.00003069 (Fizeau).

Nachdem ich mit dem Apparat jene Versuche angestellt hatte, unternahm ich eine Vergleichung der Ausdehnung bei den Alaunen.

1. Ammonaluminiumalaun und Kaliumalaun verglichen.

Sobald die Temperatur steigt, zieht sich der Kaliumalaun im Verhältniss zum Ammoniumalaun zusammen. E. Wiedemann beobachtete diese Contraction nur bei ungefähr 50°, da er seine Versuche in Quecksilber anstellte; in freier Luft dagegen ist die Contraction bei jeder Temperatur merkbar.

Ausserdem hört die Dissociation des Salzes, welches die Ursache der beobachteten Contraction ist, nicht sofort auf, wenn die Temperatur nicht mehr gesteigert wird, sondern sie setzt sich vor und nach dem Erkalten bis zu Ende fort. Es ist zu bemerken, dass die Dissociation nicht direkt am Salze sichtbar war, denn das Salz hatte, ob schon während einiger Zeit der Wärme ausgesetzt, sein ursprüngliches Aussehen behalten.

Folgende Zahlen geben die Grösse der Contraction an:

Temperatur	Verringerung der Länge des Cylinders
16.2	0 mm
54.2	0.00468 mm
19.3	0.01404 mm.

2. Ammoniumalaun mit Thalliumalaun verglichen.

Der Thalliumalaun zieht sich, obschon in geringerem Maasse als der Kaliumalaun, im Verhältniss zum Ammoniumalaun zusammen. Während des Erkaltens verringert dieser Alaun noch langsam sein Volumen, aber dieses Volumen kehrt nicht bei denselben Temperaturen zu den ursprünglich angegebenen Zahlen zurück. Dadurch, dass der Alaun während einiger Zeit erhitzt worden ist, haben seine Dimensionen eine dauernde Verminderung erlitten.

3. Ammonalaun mit Chromalaun verglichen.

Das Resultat war ein erstaunliches. Eine durch ziemlich niedrige Temperatur hervorgerufene Dissociation brachte eine solche Contraction des Alauns zu Stande, dass die Eintheilung des Fernrohrs nicht mehr genügte, um dieselbe zu messen.

4. Ammoniumalaun mit einem Zinkcylinder verglichen.

Auch der Ammoniumalaun zieht sich stark durch die Hitze zusammen.

— Kurz zusammengefasst, erleiden die Alaune eine verschiedene Volumenänderung, je nachdem man sie in einer Flüssigkeit, worin sie unlöslich sind, oder an freier Luft erhitzt.

In einer Flüssigkeit erwärmt, scheinen sie sich gleichmässig auszudehnen, so lange die Temperatur nicht über 50° steigt, an der Luft dagegen erfahren sie eine Dissociation bei der geringsten Temperaturerhöhung. Die daraus entstandene Contraction genügt, um die durch die Hitze hervorbrachte Dilatation zu verdecken.

108. W. Spring: Ueber die Ausdehnung der Alaune.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in meiner vorhergehenden Mittheilung angegebenen Resultate machen es nicht unwahrscheinlich, dass die in meiner ersten Abhandlung¹⁾ veröffentlichten Ausdehnungscoefficienten der Alaune nicht Körpern von der allgemeinen Formel $M_2(SO_4)_3, A_2SO_4, 24H_2O$, sondern theilweise deshydratisirten Alaunen entsprechen. Es schien mir deshalb von Wichtigkeit zu wissen, ob die Ausdehnung der eigentlichen Alaune, d. h. solcher, die nicht vorher auf $60-70^{\circ}$ erwärmt worden sind, in den von mir vor zwei Jahren angegebenen Zahlen ihren Ausdruck findet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1254.

Ich wiederholte die ganze Arbeit, indem ich nicht nur vorher nicht erwärmte Alaune dem Studium unterwarf, sondern mich auch zu gleicher Zeit in dieselben Bedingungen wie bei meiner ersten Arbeit zurücksetzte, um den Werth meiner früher angegebenen Resultate wieder feststellen zu können. Ich beeile mich die neuen Resultate anzugeben, da sie beweisen, dass eine kleine Aenderung in der physikalischen Zusammensetzung eines Salzes einen noch grösseren Einfluss auf die Ausdehnung hat, als man es selbst bis jetzt ausgesprochen.

Bevor ich jedoch die Bedingungen angebe, unter welchen die Ausdehnung der Salze gemessen wurde, erkläre ich, dass ich keineswegs behaupte, dass meine jetzigen Zahlen die physikalische Ausdehnung, welche nur durch Wärme und durch keine andere chemische Ursache der Volumveränderung hervorgerufen wird, ausdrücken sollen. Ich gehe nur die Volumänderung der Alaune an, welche diese beim Erhitzen erfahren, ohne den Theil, der einer eventuellen Dissociation zuzuschreiben wäre, zu berücksichtigen.

Es wurde auf folgende Weise verfahren:

1. Das Volumen der chemisch reinen Alaune wurde mittelst eines Pyknometers in Xylol und nicht in Oel bestimmt. Ich habe Xylol anstatt Oel angewendet, weil dieser Kohlenwasserstoff bei niedrigerer Temperatur dünnflüssiger ist, als Oel, und man deshalb die Luft, die sich auf dem Salze condensirt, vollkommen im Vacuum vertreiben kann, ohne dass Erwärmen dabei nöthig ist.

2. Es wurde den Alaunen eine bestimmte constante Temperatur gegeben dadurch, dass man sie im Pyknometer während drei Stunden in einem Trockenschrank liess, der durch Aether-, Aceton- oder Alkoholdampf erhitzt wurde; das Pyknometer stand in einem Gefäss ganz in Xylol eingetaucht, in welchem sich ein feines Thermometer befand. Es wurde alsdann herausgenommen und gewogen.

3. Jedesmal, nachdem das Pyknometer einer die gewöhnliche überschreitenden Temperatur ausgesetzt worden war, wurde es entleert und wieder mit frischem vorher nicht erwärmten Alaune (von demselben Gewicht) gefüllt.

4. Jede Bestimmung wurde bei jeder Temperatur drei Mal wiederholt.

5. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung wurde ermittelt, indem man das Pyknometer, mit Xylol allein gefüllt, zehn Mal bei derselben Temperatur abwog; die Ausrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab den Fehler ± 0.000366 g, bei einem mittleren Gewicht von 13.9301 g.

Die Resultate sind folgende; sie schliessen die des Thalliumalauns ein, mit dem ich mich bei meiner ersten Arbeit nicht beschäftigt hatte. Die Zahlen beziehen sich durch Berechnung auf Vol. = 1 bei 0° und auf die angegebenen Temperaturen.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur	Ammonium-Aluminium-alaun	Kalium-Aluminium-alaun	Rubidium-Aluminium-alaun	Cäsium-Aluminium-alaun	Thallium-Aluminium-alaun	Kalium-Chrom-alaun
0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
10	1.000067	1.000072	1.000025	1.000048	1.0001353	1.000507
20	1.000186	1.000148	1.000063	1.000097	1.000267	1.001008
30	1.000204	1.000224	1.000098	1.000145	1.000396	1.001508
40	1.000275	1.000299	1.000442	1.000945	1.000551	1.002089
50	1.000652	1.000475	1.001118	1.002577	1.001883	1.003092
60	1.001367	1.002375	—	1.004189	1.002477	1.004820
70	1.002251	1.004991	—	1.005800	1.004178	—

Der wahrscheinliche Fehler beträgt pro 1°:

± 0.0000022	± 0.0000021	± 0.0000020	± 0.0000019	± 0.0000019	± 0.0000023
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Dichtigkeitstabelle.

Temperatur	Ammonium-alaun	Kalium-alaun	Rubidium-alaun	Cäsium-alaun	Thallium-alaun	Kalium-chromalaun
0	1.6413	1.7530	1.8852	1.9852	2.3256	1.8308
10	1.6412	1.7529	1.8851	1.9850	2.3253	1.8282
20	1.6411	1.7528	1.8850	1.9849	2.3250	1.8278
30	1.6410	1.7527	1.8849	1.9848	2.3247	1.8274
40	1.6409	1.7525	1.8843	1.9833	2.3243	1.8269
50	1.6401	1.7523	1.8830	1.9800	2.3212	1.8259
60	1.6391	1.7489	—	1.9767	2.3184	1.8202
70	1.6377	1.7444	—	1.9737	2.3159	—

Wahrscheinlicher Fehler bei:

20	± 0.0001	± 0.0001	± 0.0001	± 0.0002	± 0.0001	± 0.0009
----	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Diese Zahlen beweisen genügend, dass die Alaune sich ungleich ausdehnen, wenn man sie vorher nicht während einiger Zeit erwärmt hat, und dass die Ausdehnung von 0 bis 20° eine sehr regelmässige, aber eine sehr schwache (nur für Chromalaun nicht) ist. Diese Ausdehnung ist geringer als diejenige aller anderen Körper, deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist, ¹⁾ ja die des Cäsiumalauns ist ungefähr 5 Mal kleiner bei 0 bis 20° als die des gewöhnlichen Glases.

Ueber 40° wird die Ausdehnung plötzlich eine sehr starke.

¹⁾ Vergl. Physik.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 68 u. ff.

Ich gehe jetzt zu den Controlversuchen über, die ich mit vorher bei 60 bis 70° in Oel erhitzten Alaunen, die ebenfalls im Vacuum, bis jede Gasentwicklung aufgehört hatte, geblieben waren, angestellt habe. Man wird sehen, dass man das in meiner ersten Abhandlung enthaltene Resultat aufrecht halten kann, nämlich, dass die Alaune sich von 0 bis 50° alle ungefähr gleich ausdehnen. Es wäre also überflüssig, die neuen Zahlen anzugeben; Folgendes jedoch zwingt mich zur Wiedergabe: Bei Controlirung der Berechnung meiner ersten Arbeit bemerkte ich, dass ich einen Fehler bei der Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases des gebrauchten Pyknometers begangen hatte. Dieser constante Fehler ändert nicht den relativen, aber den absoluten Werth der auf Volumeinheit zurückgeführten Resultate. Ich muss ihn also berichtigen, damit eine eventuelle Controle meiner Versuche anzustellen ist.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur	Ammonium- alaun	Kalium- alaun	Rubidium- alaun	Thallium- alaun	Kalium- chromalaun
0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
10	1.000482	1.000519	1.000440	1.000558	1.000478
20	1.000960	1.001013	1.000897	1.001086	1.000961
30	1.001465	1.001567	1.001327	1.001583	1.001434
40	1.00162	1.002076	1.001700	1.001779	1.001898
50	1.00163	1.002602	1.001981	1.001925	1.002348

Wahrscheinlicher Fehler bei 50°:

± 0.000174	± 0.000170	± 0.000175	± 0.000172	± 0.000170
------------	------------	------------	------------	------------

Dichtigkeitsstabelle.

Temperatur	Ammonium- alaun	Kalium- alaun	Rubidium- alaun	Thallium- alaun	Kalium- chromalaun
0	1.6427	1.7602	1.8705	2.3226	1.8293
10	1.6419	1.7593	1.8697	2.3213	1.8284
20	1.6411	1.7584	1.8688	2.3200	1.8275
30	1.6403	1.7575	1.8681	2.3189	1.8266
40	1.6401	1.7566	1.8673	2.3184	1.8258
50	1.6400	1.7556	1.8668	2.3181	1.8250

Wahrscheinlicher Fehler:

± 0.0004	± 0.0002	± 0.0004	± 0.0005	± 0.0004
----------	----------	----------	----------	----------

Also, in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleibend, dehnen sich die Alaune gleichmässig aus, wenn sie vorher erhitzt worden sind. Sind sie aber nicht erwärmt worden, so ist die Ausdehnung 2 bis 8 mal kleiner.

Eine Erklärung dafür wäre folgende: Abgesehen davon, dass sie durch Erwärmen Krystallwasser verlieren, könnte man annehmen, dass die Hitze eine Dissociation hervorruft, so dass jeder Alaun sich verhalten würde, als bestände er aus einer Aneinanderlagerung von Aluminium- oder Chromsulfat, schwefelsaures Kalium, Ammonium u. s. w. und Wasser. Da nun die isomorphen Alkalisulfate gleiche molekulare Ausdehnung haben,¹⁾ so ist es auch möglich, dass das Ganze sich gleichmässig ausdehnen wird. Als Schluss dieser Hypothese wäre dann anzunehmen, dass die vorher erhitzten Alaune sich dem Zustande der Dissociation nähern, worin sie sich befinden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind.

109. Hugo Erdmann: Phenylisocrotonsäure und Salpetersäure.

I. Phenylnitroäthylen.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Erdmann.)

Vor einem Jahre berichtete ich²⁾ in Gemeinschaft mit R. Fittig über die Synthese des α -Naphtols aus Phenylisocrotonsäure, worüber ich bald nachher detaillirtere Rechenschaft ablegte.³⁾ Seitdem ist es mein Bestreben gewesen, an Substitutionsprodukten der Phenylisocrotonsäure und der ihr nahe verwandten Phenylparaconsäure dieselbe Condensation auszuführen, um auf diesem Wege die Constitution von Naphtalinderivaten aufzuklären. Es ergab sich dabei als erste Nothwendigkeit das genauere Studium der Derivate genannter Säuren, und wenn die eben angedeutete Aufgabe, die ich mir gestellt, noch nicht über diese Vorarbeiten hinausgelangt ist, so haben doch die letzteren bereits interessante Resultate ergeben, von denen ich im Folgenden Einiges mittheile.

Rothe rauchende Salpetersäure wirkt bei Zimmertemperatur unter heftiger Verpuffung auf Phenylisocrotonsäure ein; bei 0° löst sie dieselbe unter Kohlensäureentwicklung. Man vermeidet diese Zersetzung, wenn man bei Temperaturen unter 0° arbeitet.

¹⁾ Diese Berichte, XV, 1940, b.

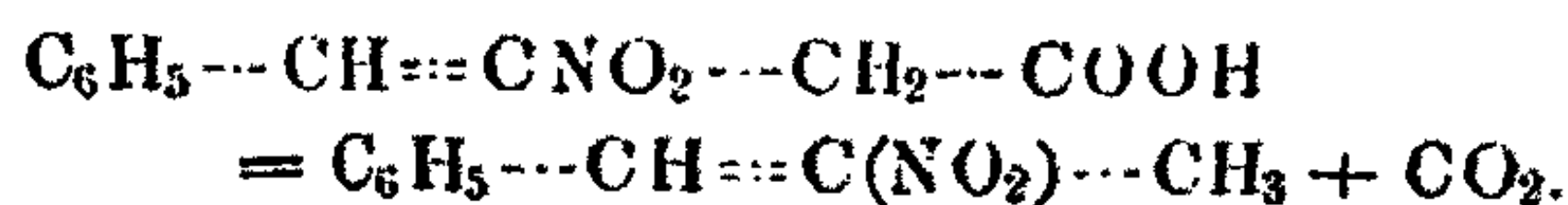
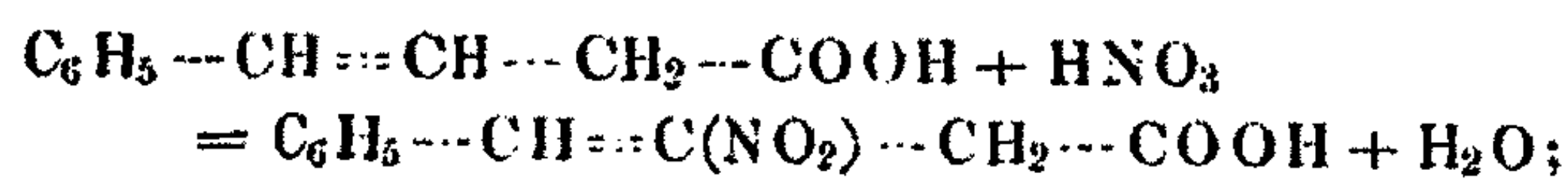
²⁾ Diese Berichte XVI, 43.

³⁾ »Condensationen und Metamorphosen der Phenylcrotonsäuren«, Dissertation, Strassburg 1883.

10 g Phenylacrolein wurden in 100 g rother rauchender Salpetersäure in der Kältemischung allmählich eingetragen; es erfolgte Lösung unter Rothfärbung. Nach halbstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen und das resultirende hellgelbe, feste Produkt — welches bei Zimmertemperatur, noch schneller beim Erwärmen mit Wasser, unter Kohlensäureentwicklung sich in eine halbweiche Masse verwandelt — bei 0° abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel charakterisirt sich dasselbe als ein Gemisch; man behandelt daher mit verdünnter Sodalösung, wobei beträchtliche Mengen eines vermuthlich durch Polymerisation entstandenen neutralen Körpers zurückbleiben.

Die gelöste Säure wird durch vorsichtigen Salzsäurezusatz wieder in fester Form gefällt, doch erleidet sie schnell eine Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung, so dass sie bislang nicht in fassbarem Zustande erhalten wurde. Um die Zersetzung zu vervollständigen, destillirt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasserdampf, wobei nach einigen Tropfen Benzaldehyd ein schnell erstarrendes Oel von charakteristischem Geruche übergeht. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet dieser Körper prachtvolle gelbe Nadeln, die constant bei 58° schmelzen und bei der Oxydation Benzoesäure liefern.

Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass ein phenylsubstituirtes Nitrokohlenwasserstoff der Fettreihe vorlag und war zunächst ein Phenylnitropropylen zu erwarten, etwa nach den Gleichungen:



Der Vergleich mit Proben von Phenylnitropropylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{NO}_2) \text{---} \text{CH}_3$ und Phenylnitroäthylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CHNO}_2$ [aus Nitroäthan resp. Nitromethan und Benzaldehyd]¹⁾, welche mir Herr Priebis in freundlicher Weise zur Verfügung stellte, ergab jedoch, dass der in Rede stehende Körper unzweifelhaft mit Phenylnitroäthylen identisch ist.

Bisher noch nicht veröffentlichte Privatmittheilungen von Herrn Priebis, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, erleichterten mir erheblich den Nachweis der Identität. Ich lasse demgemäss eine kurze Beschreibung von Eigenschaften und

¹⁾ Priebis, diese Berichte XVI, 2591.

Reaktionen folgen, welche an den beiden, auf verschiedene Weise erhaltenen Körpern in völlig gleicher Weise wahrgenommen wurden.

Der Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens liegt bei 58° .¹⁾ Dasselbe besitzt einen zimmtartigen, charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack; auf der Haut erzeugt es Blasen und der Dampf greift die Augenschleimhaut in intensivster Weise an. [Es zeigt also alle die Eigenschaften, welche dem beim Behandeln von Styrol mit Salpetersäure in geringen Mengen entstehenden Nitrostyrol (entdeckt von Simon²⁾, untersucht von Blyth und Hofmann³⁾, später von Alexejew⁴⁾) zugeschrieben werden und ist nach den Untersuchungen von Prieb's mit demselben völlig identisch.⁵⁾] Im kompakten Zustande ist Phenylnitroäthylen in Natronlauge kaum löslich; fällt man dagegen seine alkoholische Lösung mit Wasser, so tritt wieder klare Lösung ein, wenn man vor dem Zusammenballen der Ausscheidung rasch Natronlauge zusetzt (Unterschied von Phenylnitropropylen, welches kein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom besitzt). Aus dieser alkalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert gefällt. Es liefert bei der Oxydation Benzoesäure. Mit (1 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein schön und charakteristisch krystallisirendes Dibromid vom Schmelzpunkt 86° . Mit concentrirter Schwefelsäure geben schon ganz geringe Mengen Phenylnitroäthylen eine leuchtend gelbe Färbung.

Eine Analyse bestätigte, dass in dem Zersetzungsprodukt der nitrirten Phenylisocrotonsäure ein Phenylnitroäthylen vorliegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_2$
C	64.30	64.43 pCt.
H	4.91	4.69 »

Der weitere Verlauf der Untersuchung, vornehmlich das Studium der neben Phenylnitroäthylen auftretenden Produkte — unter denen sich Ammoniak, nicht aber Hydroxylamin befindet — muss lehren, wie diese interessanten Reaktionen der Phenylisocrotonsäure verlaufen.

¹⁾ Nach Privatmittheilung von Herrn Prieb's ist (diese Berichte XVI, 2591) seine Angabe über den Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens ($56.5-57^{\circ}$) demgemäss zu corrigiren.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 1209.

⁵⁾ Nachdem durch die genannten Forscher dieses Nitrostyrol wiederholt analysirt und durch die Prieb'sche Synthese seine Constitution festgestellt worden war, dürfte Basler mit seiner jüngst veröffentlichten (diese Berichte XVI, 3006) Annahme, das Hofmann-Blyth'sche Nitrostyrol sei kein einfach nitrirtes Styrol, wohl nicht viel Anklang finden.

Nach Analogie der Nitrirung des Styrols, sowie der *p*-Nitrozimmtsäure¹⁾ glaube ich immerhin annehmen zu müssen, dass zunächst eine Phenylnitroisocrotonsäure:



entsteht und dann vielleicht das von negativen Gruppen umgebene Methylen eine weitere Veränderung durch salpetrige Säure oder Salpetersäure erleidet. — Auch von der Nitrirung des Esters der Phenylisocrotonsäure erwarte ich weitere Aufschlüsse.

Durch das Verhalten des Styrols, der *p*-Nitrozimmtsäure, sowie der Phenylisocrotonsäure gegen Salpetersäure, ist erwiesen, dass auch »ungesättigte« Kohlenstoffatome der Fettreihe in phenylirten Verbindungen durch direkte Nitrirung mit Nitroyl verbunden werden können und eröffnet sich somit der Forschung ein ganz neues Feld in einem Punkte, wo die Wissenschaft bereits zum Abschlusse gelangt zu sein schien.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, 20. Februar 1884.

110. Hugo Erdmann: Zur Constitution der Phenylparaconsäure.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Erdmann.)

Durch die Untersuchungen von Einhorn²⁾, Basler³⁾ und Anderen ist die Möglichkeit der Existenz von β -Lactonen erwiesen, welche sich wahrscheinlich nur durch die Leichtigkeit, mit der dieselben Kohlensäure abspalten, bisher der Wahrnehmung entzogen haben. Demzufolge bedürfen auch unsere Anschauungen über die Constitution der Lactonsäuren einer Revision, da bei diesen eine Anhydridbildung in β -Stellung um so weniger ausgeschlossen erscheint, als das elektro-negative Carboxyl von ähnlichem Einfluss sein könnte, wie das Nitroyl bei den Versuchen der genannten Forscher.

Die erste Frage, die hier zu beantworten wäre, ist folgende: »Welches Carboxyl tritt bei der Lactonbildung im Molekül einer zweibasischen Oxysäure, zu deren Hydroxyl ein Carboxyl in β -, das andere in γ -Beziehung steht, in Reaction?«⁴⁾

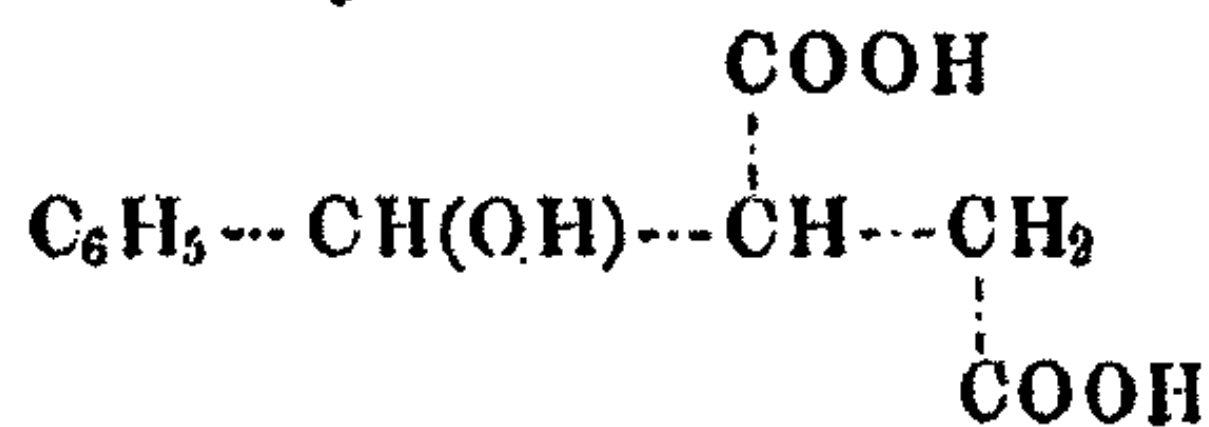
¹⁾ Friedländer und Mähly, diese Berichte XVI, 850.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

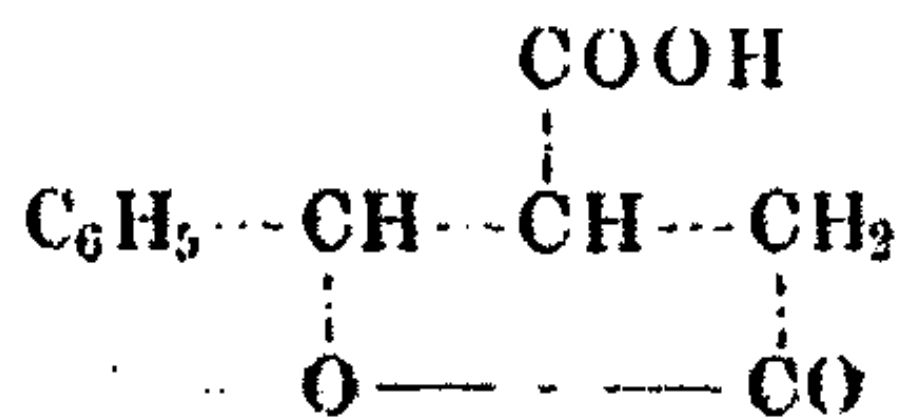
³⁾ Diese Berichte XVI, 3001.

⁴⁾ Vgl. Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 63.

Diese Verhältnisse treffen bei der von Fittig und Jayne¹⁾ zuerst beschriebenen Phenylitamsäure

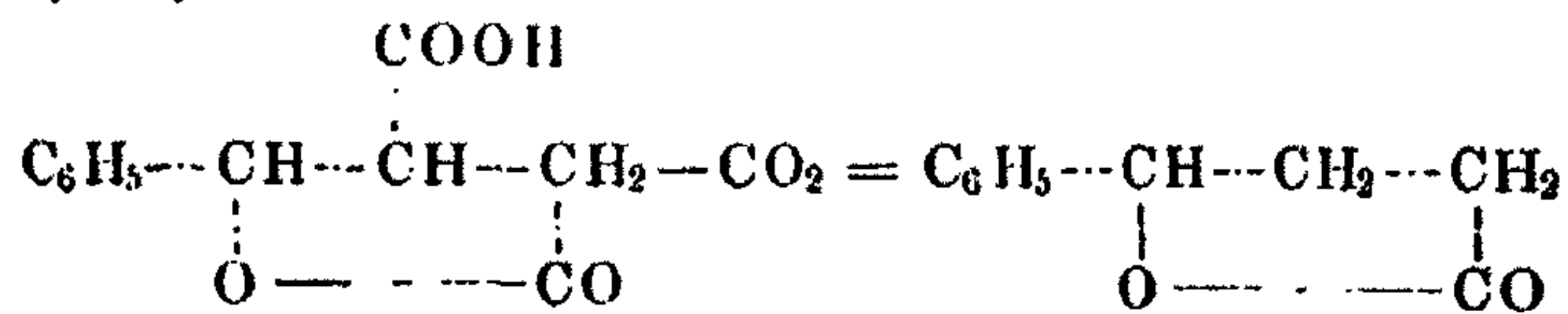


vollständig zu. Dieselbe geht bei Zerlegung ihrer Salze durch Mineralsäuren sofort in ihr Anhydrid, die um ein Molekül Wasser ärmere Phenylparaconsäure über, welcher die Entdecker die Constitution



zuschrieben. Indessen scheint in diesem Falle die obige Frage um so mehr der Erwägung werth, als das Verhalten der Phenylparaconsäure beim Erhitzen — ich erinnere daran, dass dieselbe schon bei 150° Kohlensäure abspaltet²⁾ und bei der Destillation als Hauptprodukte Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$, und α -Naphthol³⁾ liefert — sich angezwangener aus der Constitution

$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} \end{array}$ erklären würde, während die von Fittig und Jayne aufgestellte Formel bei Kohlensäureabspaltung Phenylbutyrolacton



erwarten lässt, welches zwar von Jayne bei Destillation der Säure erhalten worden ist, aber nur in ganz untergeordnetem Maasse entsteht.

Diese Erwägungen erhöhten mein Interesse für den Ester der Phenylparaconsäure, welcher von mir zum Zwecke der Naphtolsynthese dargestellt worden war. Das Verhalten desselben ergibt in der That einen bestimmten Anhaltspunkt für seine Constitution und spricht für die von Fittig und Jayne aufgestellte Formel.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Phenylparaconsäure und Eintragen in Wasser erhält man ein farbloses Oel, welches nach Waschen mit Sodalösung der Destillation

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 112.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 113.

³⁾ Diese Berichte XVI, 43.

unterworfen wird. Zunächst destillirt eine kleine Menge Oel, welches chlorhaltig ist und nach Chlorwasserstoff riecht; dabei steigt das Thermometer rapid und weit über 360° geht die Hauptmenge der Flüssigkeit augenscheinlich ohne jede erhebliche Zersetzung über. Dieselbe bildet ein farbloses Oel von aromatischem Geruch und brennend gewürzigem, lebhaft an Phenylbutyrolacton erinnerndem Geschmack.

			Berechnet für
			COOC ₂ H ₅
	Gefunden		C ₆ H ₅ ---CH---CH---CH ₂
	I.	II.	
			O CO
C	67.19	67.23	66.67 pCt.
H	6.22	6.15	5.98 „

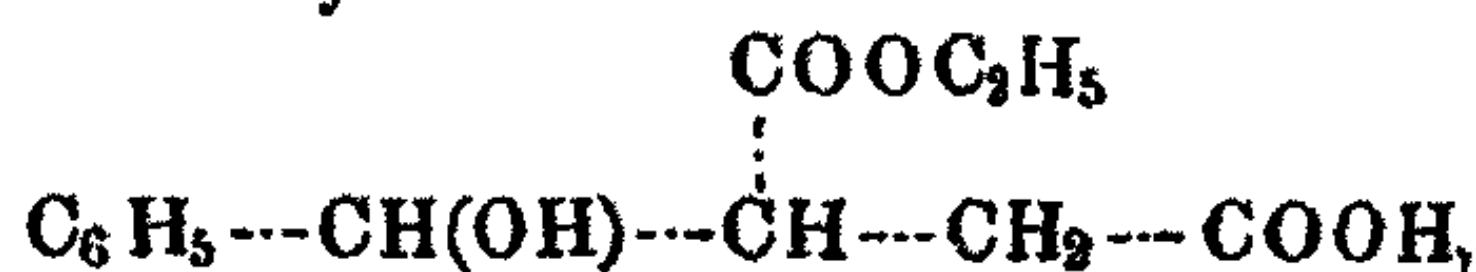
Der Körper ist somit Phenylparaconsäureäther. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch eine kleine Beimengung (Phenylitamalessäureäther?), welche beim Kochen mit Ammoniak ungelöst zurückbleibt.

Phenylitamalessäure und Derivate. Durch halbstündiges Kochen mit verdünntem Ammoniak am Rückflusskühler geht Phenylparaconsäureester in Lösung. Nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks giebt Kupfervitriol in der klar filtrirten Lösung einen blaugrünen, sehr schwer löslichen Niederschlag, der sich als ein basisches Kupfersalz der Phenylitamalessäure erwies. Nach längerem Stehen im Exsiccator, wobei unbedeutende Abnahme des Gewichts stattfand, verlor dasselbe bei 120° Wasser und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

			Berechnet
			COOC ₂ H ₅
	Gefunden	für C ₆ H ₅ ---	CH---CH---CH ₂ ---COO
			O Cu
C	50.05		49.84 pCt.
H	4.36		4.47 „
Cu	19.38 ¹⁾		20.13 „

			Berechnet für
			COOC ₂ H ₅
	Gefunden	C ₆ H ₅ ---	CH(OH)---CH---CH ₂ ---COO . Cu . OH
			O O
H ₂ O	6.05		5.44 pCt.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung von Phenylitamalessäure:



¹⁾ Im Schiffchen gewogen.

welche durch Verdunsten im Exsiccator nur als Oel erhalten werden konnte. In wässriger Lösung schmeckt und reagirt sie stark sauer und zeigt beim Erwärmen, am besten bei Gegenwart von Mineralsäuren, das charakteristische Verhalten der γ -Oxysäuren: die klare Lösung trübt sich plötzlich stark und scheidet Oeltröpfchen von Phenylparaconsäureäther ab.

Wenn das Studium dieser Verbindungen auch noch nicht abgeschlossen ist, so scheint mir doch durch die angeführten Thatsachen die Identität des Phenylparaconsäureesters hinlänglich bewiesen. Derselbe zeigt sich auch dadurch als naher Abkömmling der Phenylparaconsäure, dass er deren charakteristische Reaction, durch concentrirte Schwefelsäure nach farbloser Auflösung durch Erwärmen rubinroth gefärbt zu werden und dabei einen durch Wasser fällbaren gelben Farbstoff zu liefern, ebenfalls giebt.

Wesentlich ist aber für unsern Zweck sein Verhalten beim Erhitzen. Während Phenylparaconsäure schon bei 150° Kohlensäure abspaltet, lässt sich ihr Ester unzersetzt destilliren, obwohl sein Siedepunkt über 360° liegt.¹⁾ Dieses Verhalten lässt sich, wenn wir von einer molekularen Umlagerung während der bei 0° sich vollziehenden Aetherificirung absehen, nur durch die Annahme erklären, dass nur das Carboxyl und nicht der Lactonring der Phenylparaconsäure Kohlensäure abzuspalten vermag, wodurch die von Fittig und Jayne angenommene und auch in dieser Mittheilung von mir angewandte Formulirung ihre Bestätigung findet.

Ebenso erlauben diese Erwägungen einen Schluss auf die Constitution der sich der Phenylparaconsäure völlig analog verhaltenden Terebinsäure; warum jedoch bei Destillation dieser Körper die ungesättigten Säuren entstehen, während die in ihnen nach jetziger Anschauung bereits vorhandene Lactonbindung als die stabilere Form der Atomlagerung²⁾ erscheint, bleibt eine offene Frage.

Halle a./S. Universitätslaboratorium, 20. Februar 1884.

¹⁾ Beim Erhitzen unter Rückfluss zersetzt sich begreiflicherweise der Ester; aus der resultirenden festen Harzmasse konnten keine Naphthalinderivate und keine Phenylisocrotonsäure gewonnen werden.

²⁾ Brenzterebinsäure geht schon beim Erhitzen in das isomere Lacton über (Ann. Chem. Pharm. 208, 42).

III. J. Effront: Ueber isomere Isobutyl-*o*-amidotoluole.

(Eingegangen am 25. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche des Hrn. Erhardt¹⁾ im hiesigen Universitätslaboratorium gezeigt haben, entsteht beim Erhitzen des Isobutylalkohols mit *o*-Toluidin und Chlorzink ein isobutyliertes primäres Amin.

Die Stellung des Isobutyls zum Methyl und Amid im Molekül der neuen Base ist noch nicht ermittelt worden und habe ich auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz diese Aufgabe zu lösen, aber vorher noch die Base des Hrn. Erhardt auf einem zweiten Wege ohne Chlorzink durch Erhitzen von salzsaurem *o*-Toluidin und Isobutylalkohol zu erhalten versucht.

Dass eine solche anderweitige Darstellung gelingen dürfte, war einmal im Hinblick auf die leicht stattfindende Bildung von Amidoisobutylbenzol aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol²⁾ und dann weil eben erwähnte Isobutylbase mit dem Einwirkungsprodukt von Isobutylalkohol auf Chlorzinkanilin³⁾ identisch ist, wenigstens sehr wahrscheinlich.

Die Reaktion zwischen Isobutylalkohol und salzsaurem *o*-Toluidin geht glatt vor sich und liefert, obschon erst gegen 280–300°, in sehr grosser Menge ein primäres Amin, also ein Isobutyl-*o*-amidotoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot NH_2$, aber diese Base ist mit derjenigen des Hrn. Erhardt zweifelloos nicht identisch, sondern nur isomer.

Die zwei isomeren Amine, beide Oelbasen, siedend nahezu übereinstimmend bei 243°, sie differiren jedoch wie in der Krystallform so in der Löslichkeit ihrer Salze und weichen die isomeren Acetyl- und Benzoylderivate in den Schmelzpunkten um 20 und mehr Grade von einander ab.

Ich habe bereits eine grössere Zahl von Abkömmlingen meinesamins dargestellt und werde ich sie mit den entsprechenden Derivaten der Erhardt'schen Base vergleichen.

Erwähnt sei hier noch, dass ersteres Amin, nach dem neulich von Merz und Gousiorowski mitgetheilten Verfahren⁴⁾, also unter intermediärer Bereitung der Formylverbindung, sehr ausgiebig in ein Isobutyl-*o*-tolunitril, dann in eine Isobutyl-*o*-tolnylsäure übergeführt werden kann.

Die Säure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot CO_2H$, krystallisirt in langen schönen Nadeln, schmilzt bei 140° und sublimirt leicht.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Zürich 1882.

²⁾ Studer, Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

³⁾ Louis, diese Berichte XVI, 115.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 73.

Uebrigens habe ich diese Säure aus meinem Amin auch noch in anderer Weise, nach Weith's Methode (Umwandlung desamins in Thioharnstoff, Senföl, dann Nitril) darstellen können.

Die Ueberführung des gleichenamins durch salpetrigsaures Aethyl in ein Isobutyltoluol bot, in Folge starker Harzbildung, bedeutende Schwierigkeiten, aber sie vollzog sich in durchaus glatter Weise, als ich, auf Vorschlag des Hrn. Prof. Merz, das Amin zuerst, nach gewöhnlichem Verfahren, in das entsprechende Diazochlorid verwandelte und auf dieses Zinnsalz einwirken liess. Ein Ueberschuss an Salzsäure wurde vermieden.¹⁾

Der Kohlenwasserstoff, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9$, bildet ein farbloses, angenehm aromatisch, ähnlich wie Cymol riechendes Oel, das constant bei 185° (uncorr.) destillirt.

Allen Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper identisch mit dem *m*-Isobutyltoluol von Kelbe.²⁾

Da die Untersuchung der zwei isobutylirten *o*-Toluidine noch eine geraume Zeit in Anspruch nehmen dürfte, so wünsche ich durch die hier gemachte vorläufige Mittheilung mir das betreffende Gebiet zu wahren.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz, Februar 1884.

112. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Amidosäuren.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Kürzlich³⁾ habe ich berichtet, dass die Einwirkung von Phenylsenföl auf Alanin nach folgender Gleichung verläuft:



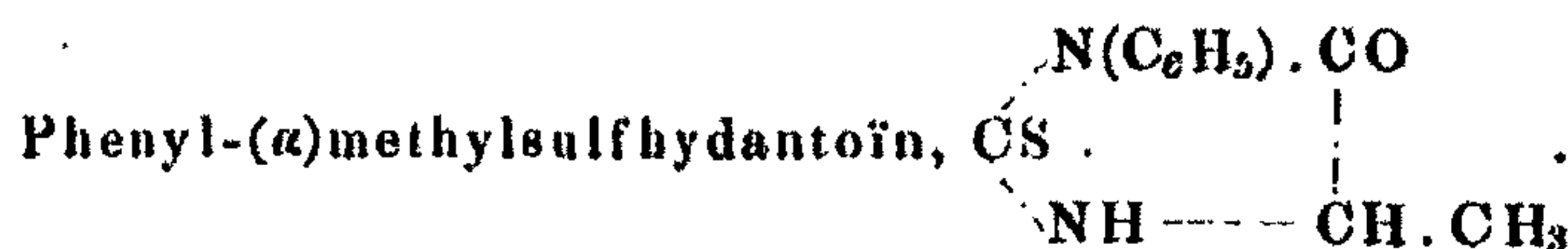
In ähnlicher Weise entstehen aus Phenylsenföl und Glycocoll resp. Leucin die Körper $C_9H_9N_2OS$ und $C_{13}H_{16}N_2OS$. Nachdem meine Untersuchung über diese Körper, sowie über einige andere, durch ähnliche Reaktionen entstandene Verbindungen beendet ist, will ich jetzt die gewonnenen Resultate in aller Kürze mittheilen; in den Details muss ich auf meine ausführlichere Abhandlung⁴⁾ hinweisen.

¹⁾ Auch andere aromatische Amine beziehungsweise deren Diazoderivate können in obiger Weise glatt in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Näheres hierüber später. V. Merz.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2560.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1544.

⁴⁾ »Om sulfokarbimiders in verkan på amidosyror«. Akademisk afhandling. Helsingfors 1884.



Der Körper entsteht durch Zusammenschmelzen von Alanin und Phenylsenföf in einer kleinen Retorte; die Operationsart, die Reinigung des Produktes und die Daten der Analyse sind früher¹⁾ erläutert worden. Er bildet feine, wasserhelle, oft concentrisch angeordnete Prismen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf, und wird bei Zusatz von Wasser unverändert aus der Lösung ausgefällt. Rauchende Salpetersäure führt ihn in schwierige Nitroprodukte über. Brom bildet unbeständige, gelbgefärbte Substitutionsprodukte.

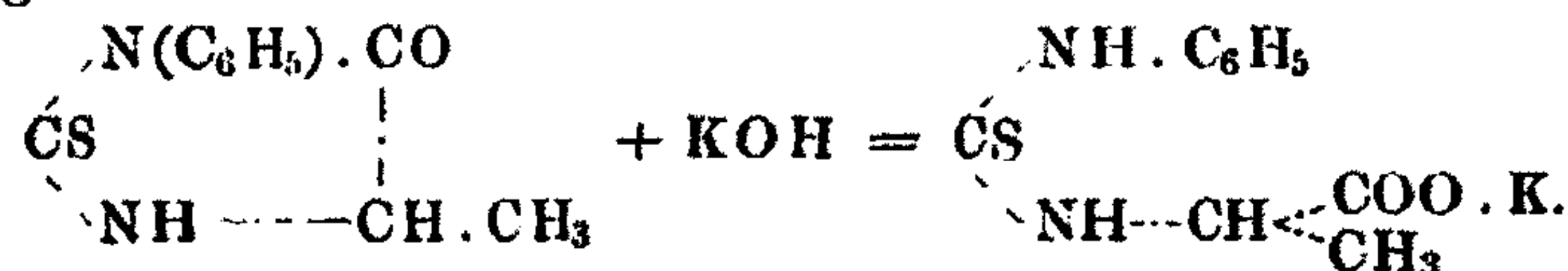
Wird die Verbindung in dem 10fachen Gewicht starken Alkohols gelöst, mit der molekularen Menge Kalihydrat unter dem Rückflusskühler gekocht, so wird der Kolben nach einiger Zeit momentan von einer weissen, flockigen Masse erfüllt. Diese besteht aus mikroskopisch feinen Nadeln eines Kaliumsalzes, das durch Lösen in Wasser, Abdunsten im Vacuum und Auswaschen mit starkem Alkohol gereinigt wird. Aus seiner Wasserlösung fällen Mineralsäuren die freie Säure in schwach gelblichen, zähflüssigen Tropfen, in denen eine Krystallbildung nach einiger Zeit beginnt; nach 3—4 Stunden ist die Säure vollständig in den krystallisirenden Körper verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt des Phenyl-(α)methylsulfhydantoïns. Die Analyse bestätigte diese Identität noch mehr.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$	Gefunden
N 13.59	13.40 pCt.

Wegen der Leichtveränderlichkeit der Säure wurde das Kaliumsalz analysirt.

Berechnet		Gefunden				
für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{K}$		I.	II.	III.	IV.	
C	45.80	46.64 ²⁾	—	—	—	pCt.
H	4.20	4.36	—	—	—	»
N	10.68	—	10.62	—	—	»
K	14.88	—	—	14.15	14.68	»

Die Einwirkung des alkoholischen Kalis ist somit nach der Gleichung verlaufen:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1544.

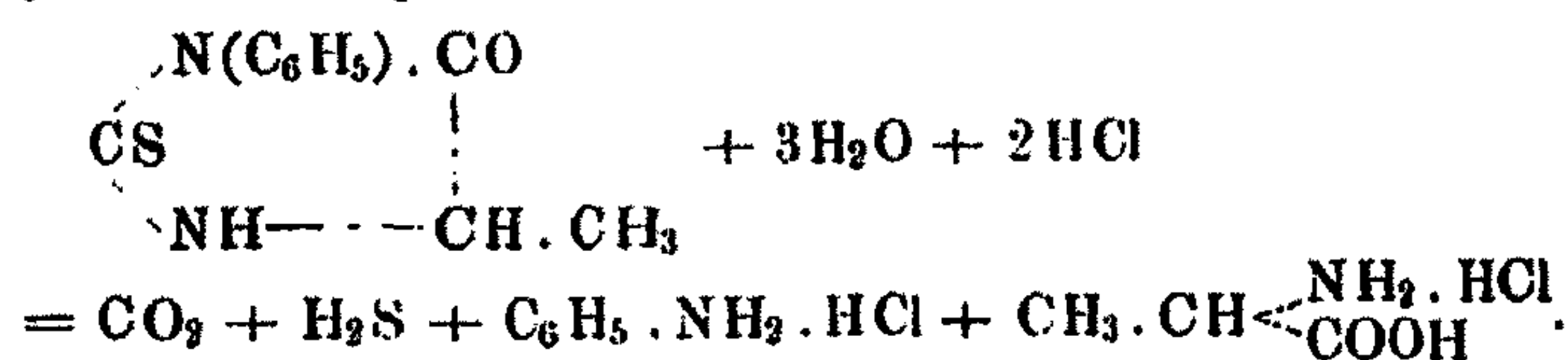
²⁾ Die Bestimmung ist zu hoch ausgefallen, weil die bei der Verbrennung benutzte Kupferspirale durch Versehen unvollständig reducirt war.

Die entstandene Säure, die ich

Phenyl-(α)methylsulphydantoinsäure

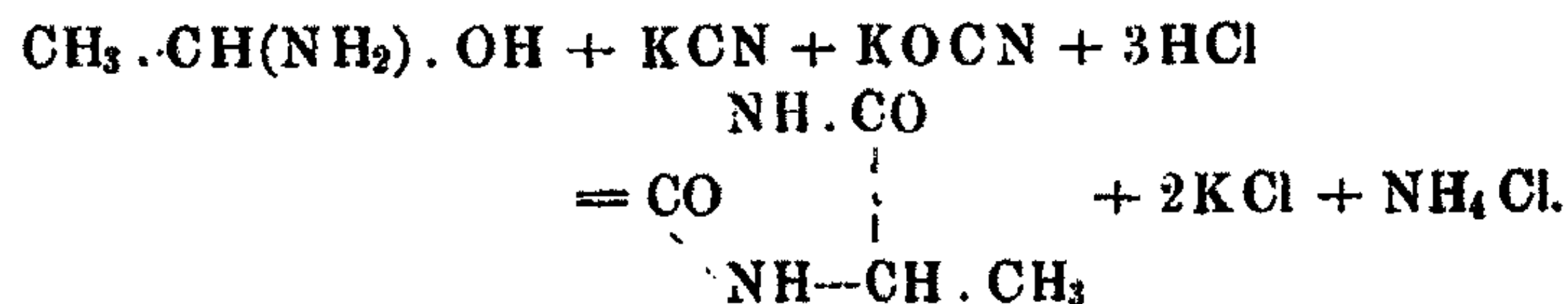
nennen will, spaltet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Wasser ab unter Rückbildung des ursprünglichen inneren Anhydrides. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Calcium- und Baryumchlorid keine Fällung; von Silbernitrat und Quecksilberdichlorid wird sie schwarz (unter Bildung der Sulfide), von Eisenchlorid gelb, von Kupfersulfat schmutzig grün gefärbt.

Wird das Phenyl-(α)methylsulphydantoin mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure in einem Eischmelzrohre 5—6 Stunden auf 150° erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein. Als ausschliessliche Produkte der Spaltung wurden Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Alanin isolirt und durch Analyse erkannt. Die Spaltung wird durch folgende Gleichung am einfachsten veranschaulicht:

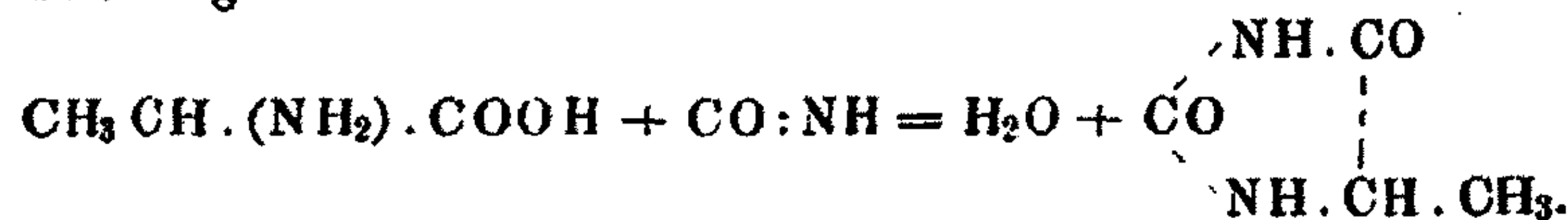


Von kochender verdünnter Schwefelsäure wird der Körper nur langsam zersetzt unter Bildung von Phenylsenföl und Alanin (?); von diesen wurde nur die erstgenannte Verbindung sicher erkannt.

Beim Feststellen der Constitution des Phenyl-(α)methylsulphydantoin und der Phenyl-(α)methylsulphydantoinsäure ist vor Allem Heintz' Synthese¹⁾ des Lactylharnstoffs durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehydammoniak, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat in Betracht zu ziehen. Urech erklärt später²⁾ diese Reaktion im Sinne nachstehender Gleichung:



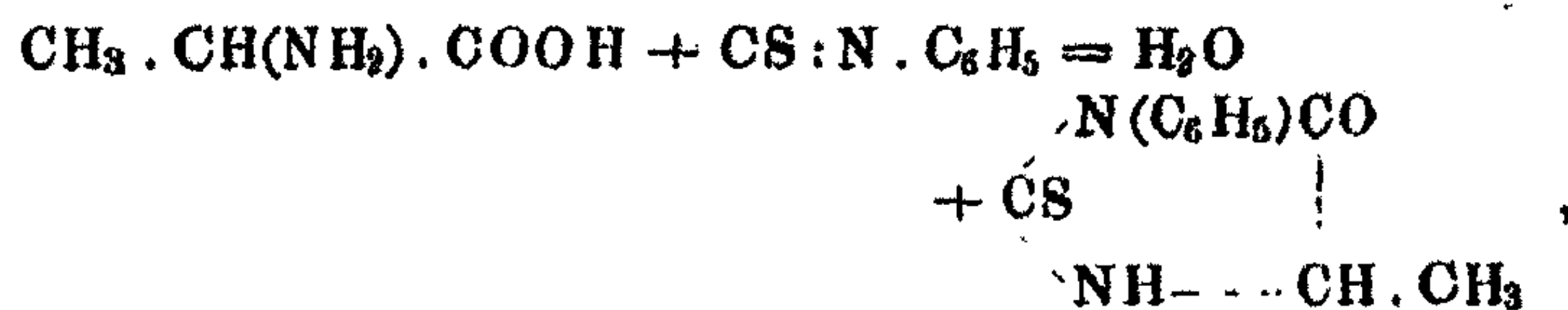
In erster Hand wäre Alanin entstanden, auf welches die Isocyan säure in statu nascendi unter Bildung von Lactylharnstoff nach der Gleichung einwirkt:



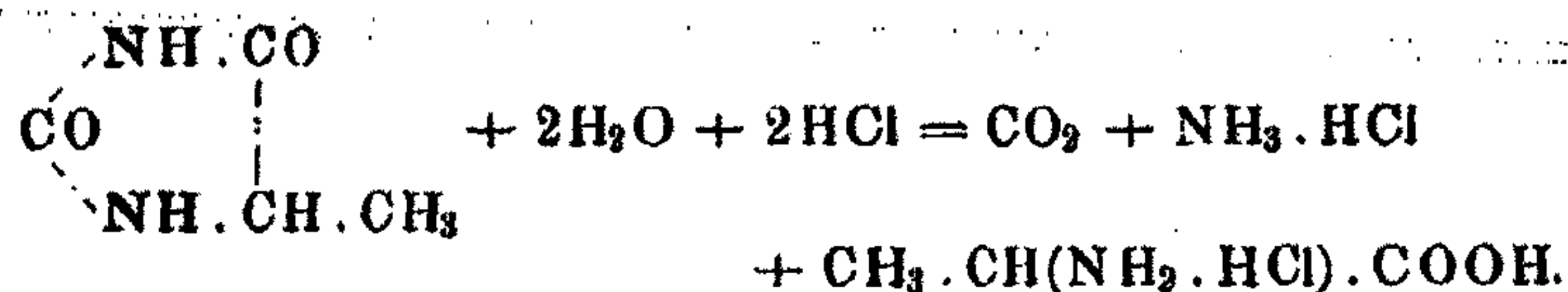
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 125.

²⁾ Diese Berichte VI, 1114.

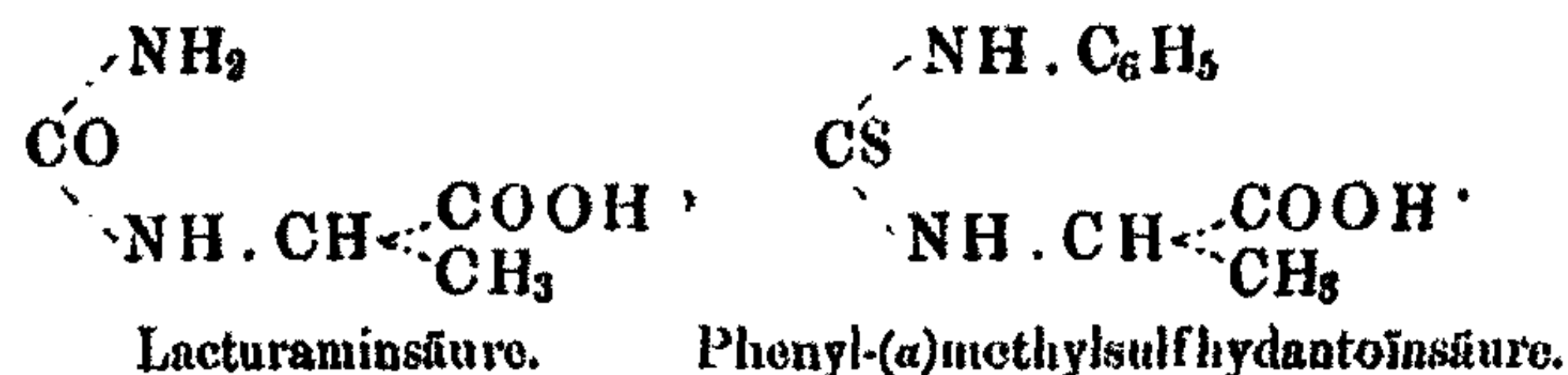
Drückt man nun die Entstehung des Phenyl-(α)methylsulphydantoin aus Alanin und Phenylsenföl in folgender Weise aus:



so ist die Analogie des Phenyl-(α)methylsulphydantoin mit dem Lactylharnstoff in ihrer Bildungsweise kaum zu verkennen. Ein weiterer Umstand, der für die ähnliche Constitution der beiden Körper spricht, ist das Verhalten derselben zur concentrirten Salzsäure bei 150°. Urech giebt an, dass der Lactylharnstoff unter diesen Bedingungen nach folgender Gleichung gespalten wird:



Oben habe ich gezeigt, dass das Phenyl-(α)methylsulphydantoin, abgesehen von der ungleichen Menge des an der Reaction theilnehmenden Wassers, die durch den Schwefelgehalt des Körpers bedingt wird, eine ganz ähnliche Spaltung erleidet. Ferner geht der Lactylharnstoff beim Kochen mit Barytwasser¹⁾ in die Lacturaminsäure über, wie oben gezeigt giebt auch das Phenyl-(α)methylsulphydantoin durch Einwirkung von alkoholischem Kali die entsprechende Säure. Die Lacturaminsäure spaltet bei 140° 1 Molekül Wasser²⁾ ab und wird in Lactylharnstoff zurückverwandelt, während die Phenyl-(α)methylsulphydantoinensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ähnliche Umwandlung erleidet. Die Verwandtschaft der beiden genannten Säuren tritt wohl am deutlichsten aus folgenden Constitutionsformeln hervor:



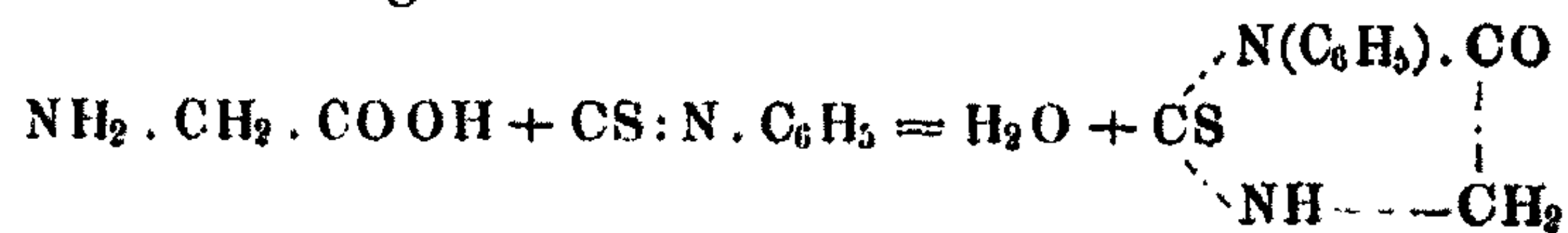
Das Phenyl-(α)methylsulphydantoin ist daher als ein Sulphydantoin zu betrachten, in dem ein Imidwasserstoff durch Phenyl, und ein zweiter, in dem Glycolylreste, $\cdots\text{CH}_2 \cdot \text{CO}\cdots$, befindlicher durch Methyl ersetzt ist. Die Substitution in dem Glycolylreste habe ich durch das Zeichen (α) angegeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 128.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 102.

Phenylsulphydantoïn

entsteht durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit Phenylsenfölnach der Gleichung:



Es bildet goldgelbe Blätter, die in dem monosymmetrischen Krystallsystem krystallisiren, und löst sich in Alkalien mit einer nach einiger Zeit verschwindenden Rosafarbe. Die Alkalisalze, deren Entstehung wohl auf der Ersetzbarkeit des Imidwasserstoffs beruht, sind in isolirtem Zustande nicht existenzfähig; Silbernitrat und Bleinitrat fallen aus ihren Lösungen die entsprechenden Schwefelmetalle. Bleioxyd und Wasser bilden beim Kochen fast momentan Bleisulfid. Der Körper zersetzt sich bei ca. 200°. Wird er mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis gekocht, so geht er in das Kaliumsalz der



Phenylsulphydantoïnsäure, CS



über, das durch Abdunsten der tiefrothen Mutterlauge, Auswaschen mit Aether, Lösen in Wasser, Abdunstenlassen und Waschen mit Alkohol gereinigt und nahezu farblos erhalten wird. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{SK}$.

	Berechnet	Gefunden
K	15.73	15.47 pCt.

Die freie Säure ist ein unbeständiges Oel, das binnen Kurzem in das Phenylsulphydantoïn zurückverwandelt wird. Die Salze der Säure gleichen denen der Phenyl-(α)methylsulphydantoïnsäure.

Das Phenylsulphydantoïn und die Phenylsulphydantoïnsäure sind isomer mit dem von P. Meyer¹⁾ hergestellten Phenylthiohydantoïn und der Phenylthiohydantoïnsäure. Die Constitution dieser Verbindungen und der mit ihnen verwandten Körper, das von Maly²⁾, Volhard³⁾, Nencki⁴⁾, Mulder⁵⁾, Claësson⁶⁾ und Andreasch⁷⁾ hergestellte Thiohydantoïn, die Thiohydantoïnsäure Maly's⁸⁾ und das

¹⁾ Diese Berichte X, 1965 und XIV, 1660.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 383.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 599.

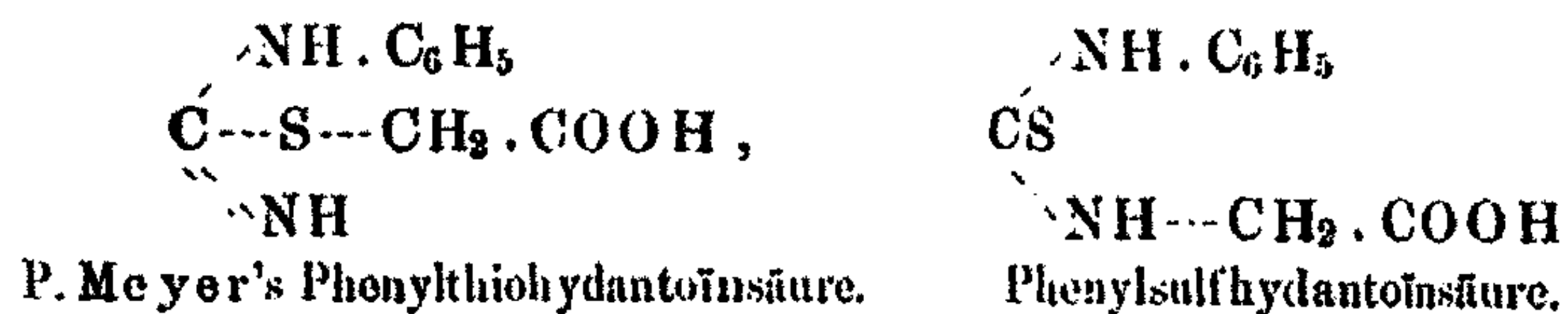
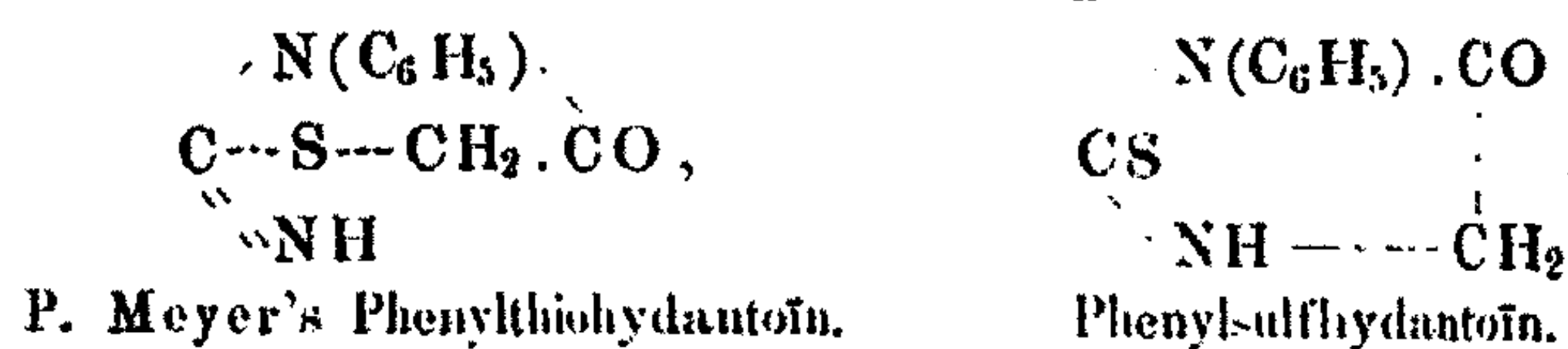
⁵⁾ Diese Berichte VIII, 1264.

⁶⁾ Diese Berichte X, 1352.

⁷⁾ Diese Berichte XIII, 1422.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 380.

Diphenylthiohydantoin Lange's¹⁾ hat Liebermann²⁾ festgestellt. Er hat gefunden, dass ihre Konstitution der Struktur des Hydantoins ganz unähnlich ist, indem das in ihren Molekülen gebundene Schwefelatom einfach an zwei Kohlenstoffatome und nicht doppelt an eins gebunden ist, wie die Analogie mit dem Hydantoin voraussetzt. Zuletzt sagt er in jener oben citirten Abhandlung: »Mit der Begründung einer neuen Sulphydantoinformel schwindet entweder die Analogie mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, oder wir treten der Frage gegenüber, ob gleichzeitig auch die Formeln der Sauerstoffverbindungen geändert werden sollen. Für die letztere Alternative fehlt es vorläufig durchaus an zureichenden Gründen.« Die Existenz der von mir dargestellten substituirten Sulphydantoine entscheidet diese Frage in befriedigender Weise. Sie reihen sich nämlich durch ihre Bildungsweise und durch die Uebereinstimmung in Eigenschaften und Spaltungsprodukten den entsprechenden Sauerstoffverbindungen nahe an. Ihr charakteristisches Verhalten, beim Kochen mit Silber- resp. Bleioxyd und Wasser entschweifelt zu werden, beweist, dass das Schwefelatom an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist. Sie sind daher wahre Sulphydantoine und die Richtigkeit der Hydantoinformel kann also nicht bezweifelt werden. Die Unähnlichkeit in der Konstitution der isomeren Sulphydantoine tritt durch die folgenden Formeln hervor:



Um die Unähnlichkeit dieser Verbindungen auch in ihrer Benennung hervortreten zu lassen, schlage ich vor, die von mir dargestellten Körper, welche das Schwefelatom zweiwerthig an einem Kohlenstoffatom enthalten, Sulphydantoine resp. Sulphydantoin-säuren, die damit isomeren aber and deren Homologen, in welchen das Schwefelatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, Thiohydantoine resp. Thiohydantoin-säuren zu benennen. (Siehe auch von Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Note auf Seite 366.)

¹⁾ Diese Berichte XIV, 596.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 121.



Dieser Körper entsteht in ähnlicher Weise wie seine niedrigeren Homologen beim Zusammenschmelzen von Leucin mit Phenylsenfö. Farblose, mikroskopische Prismen (aus Alkohol), welche bei 179° (uncorrigirt) schmelzen. Seine Eigenschaften ähneln sehr denen des Phenyl-(α)methyl- und Phenylsulfhydatoïns. Ausbeute 60 pCt. der theoretischen. Die entsprechende Säure ist nicht dargestellt worden.

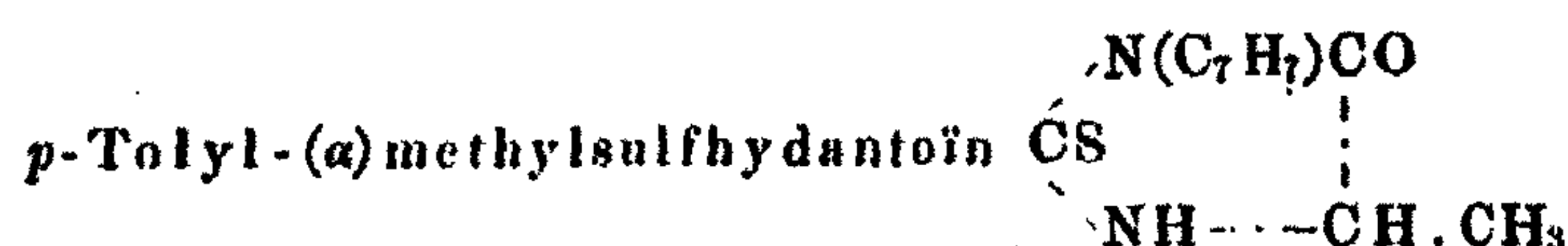


Das *p*-Tolylsulfhydatoïn wird durch Zusammenschmelzen von *p*-Tolylsenfö mit Glycocoll erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet ähnliche, stark glänzende, goldgelbe, platte Prismen, wie das Phenylsulfhydatoïn, und zersetzt sich bei etwa 180° unter partieller Schmelzung. Seine Lösung in Alkalien ist rosafarbig. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Alkalien tritt eine tiefe Rothfärbung ein. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$.

	Berechnet	Gefunden
S	15.54	15.37 pCt.

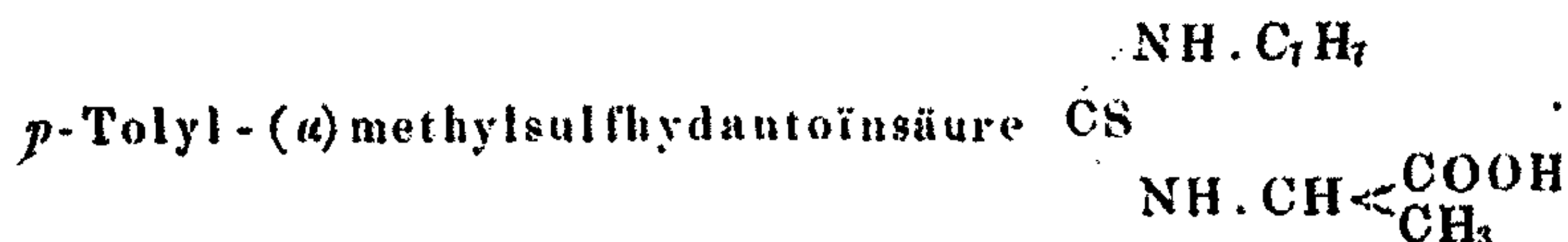
Die entsprechende Säure habe ich nicht dargestellt.

Die intensive Färbung, welche beim Kochen des Phenylsulfhydatoïns und *p*-Tolylsulfhydatoïns mit überschüssigem alkoholischen Alkali entsteht, lässt sich als eine scharfe Reaktion nicht nur auf den genannten Körpern selbst, sondern auch auf Glycocoll, Phenyl- und *p*-Tolylsenfö, vielleicht auch auf sämtliche aromatischen Senföle benutzen. Erhitzt man nämlich kleine Quantitäten von Glycocoll und Phenyl- oder *p*-Tolylsenfö in einem trocknen Probiröhrchen vorsichtig über freiem Feuer, bis eine deutliche Gelbfärbung eintritt, lässt erkalten und kocht die Schmelze kräftig mit einigen Kubikcentimetern einer concentrirten alkoholischen Kali- oder Natronlösung, so tritt eine intensive rothviolette Färbung ein, und ein deutlicher Geruch nach Karbylamin ist zu erkennen. Die Färbung ist so intensiv, dass die Lösung, welche man durch Schmelzen von 0.03 g feinpulverisirten Glycocolls mit 1 bis 2 Tropfen Senföles und nacheriges Kochen erhalten hat, einem halben Liter Wasser eine noch sichtbare Rosafarbe verleiht.



Auch das *p*-Tolylsenföhl und das Alanin reagiren beim Erhitzen ihrer Mischung auf einander unter Wasserabspaltung. Das Produkt, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose, mikroskopische Prismen, die bei 197° (uncorr.) schmelzen. Sonst hat der Körper ähnliche Eigenschaften wie die oben beschriebenen verwandten Verbindungen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 60.00	60.27	—	—	
H 5.45	5.65	—	—	»
N 12.73	—	12.56	—	»
S 14.55	—	—	14.41	»



Wird das *p*-Tolyl-(α)methylsulphydantoin mit der äquivalenten Menge Kalihydrat, in der 30fachen Menge starken Alkohols gelöst, auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Kaliumsalz der Säure in feinen Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Salz rein; eine Kaliumbestimmung führte zu der Formel C₁₁H₁₃N₂O₂S · K.

	Gefunden	Berechnet
K	14.43 pCt.	14.38 pCt.

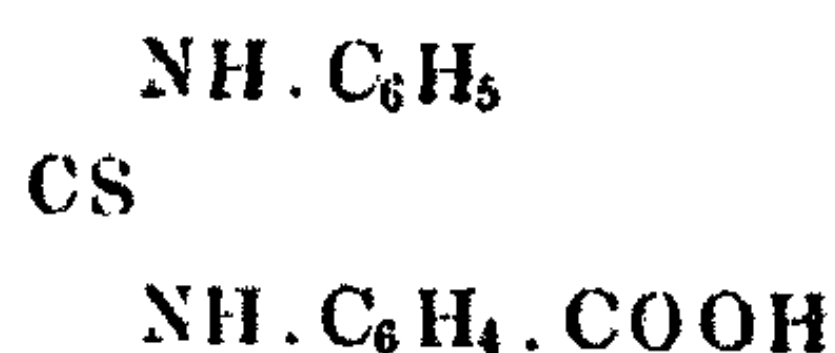
Die freie Säure, aus der Lösung des Kaliumsalzes gefällt, bildet eine farblose Flüssigkeit, die binnen 2—3 Stunden vollständig in ihr inneres Anhydrid zurückverwandelt wird. Ihrer Unbeständigkeit wegen ist sie für die Analyse nicht zu isoliren. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Alkalisalzen aus, und zeigt sich somit als eine starke Säure. Die Lösung des *p*-Tolyl-(α)methylsulphydantoin-säuren Kaliums giebt mit Schwermetallen ähnliche Niederschläge wie die verwandten oben beschriebenen Säuren dieser Reihe.

Die Senföle der Fettgruppe wirken weder in alkalischer Lösung noch beim einfachen Erhitzen auf die Amidofettsäuren unter Bildung substituirtter Sulphydantoin-e ein; im letzteren Falle entstehen neutrale, ölige und widerlich riechende Produkte, welche weder krystallisiren noch durch Destillation gereinigt werden können, weil sie sich hierbei zersetzen. Auf die zweibasische Amidosäure, Asparaginsäure, wirken

weder die aromatischen noch die zu den Methanderivaten gehörigen Senföle ein.

Die Resultate, welche ich durch Einwirkung von Phenyl- und *p*-Tolylsenföle auf einige Amidofettsäuren erhalten hatte, veranlassten mich, meine Untersuchung auch auf einen Repräsentanten der aromatischen Amidosäuren auszudehnen. Von diesen war mir die *m*-Amidobenzoësäure am leichtesten zu beschaffen.

Ueber die Einwirkung der Senföle auf aromatische Amidosäuren habe ich in der Literatur eine kurze Notiz¹⁾ von Merz und Weith gefunden, welche durch Kochen von äquivalenten Mengen Phenylsenföle und Amidobenzoësäure (welche?) zu einem »Oxybenzoylthioharnstoff« gelangt sind, dem sie die Formel:



beilegen. Dieser Angabe sind weder analytische Daten noch eine Beschreibung beigelegt. Später haben Rathke und Schäfer²⁾ dieselbe Verbindung aus ihrer Senfölebenzoësäure zu bekommen geglaubt; sie haben den Körper analysirt und seinen Schmelzpunkt zu 190 bis 191° bestimmt.

Bei der Wiederholung der Versuche von Merz und Weith stellte es sich heraus, dass Phenylsenföle und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, es entsteht aber zugleich eine Menge schmieriger Nebenprodukte, welche die Isolirung des Hauptproduktes unmöglich machen. Ich schlug deshalb folgenden Weg bei Bereitung und Reinigung des Produktes ein. 10 g Phenylsenföle und ebensoviel *m*-Amidobenzoësäure wurden im Einschussrohre während 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck und der Inhalt desselben bestand aus einer harten krystallinischen Masse; die Reaktion hatte sich ohne vorheriges Schmelzen der Bestandtheile vollzogen. Das Reaktionsprodukt wurde fein pulverisirt und mit einem Ueberschusse von warmer verdünnter Ammoniaklösung behandelt; hierbei löste sich fast alles mit Ausnahme eines kleinen Theiles, der nach dem Umkrystallisiren, erst aus Benzol, dann aus Alkohol, den Schmelzpunkt des Diphenylsulfoharnstoffes 144° zeigte, mit dessen Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ auch die Analyse stimmende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
N	12.28 pCt.	12.46 pCt.

¹⁾ Diese Berichte III, 244.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 106.

Die gelbgefärbte ammoniakalische Lösung wurde mit überschüssiger Salzsäure gefällt, die filtrirte Lösung in einer ungenügenden Menge Ammoniak aufgelöst, die kleine ungelöste Quantität abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach 2—3 derartigen fraktionirten Auflösungen mit darauf folgender Ausfällung erhielt ich zuletzt eine völlig farblose ammoniakalische Lösung des Produktes; wird diese Lösung fast zum Kochen erhitzt und die genügende Menge warmer Salzsäure zugesetzt, so fällt die Verbindung in feinen weissen Nadeln heraus, die nach Abfiltriren der warmen Lösung, Auspressen und Trocknen völlig rein sind. In diesem Zustande schmelzen sie unter stürmischer Gasentwicklung bei 260—262°. Der Körper ist schwer verbrennlich, daher gab die Analyse, welche zu der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2S$ führte, constant zu kleine Zahlen für den Kohlenstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61.76	61.24	61.06	61.43	—	—	— pCt.
H	4.41	4.31	4.05	4.28	—	—	„
N	10.29	—	—	—	10.29	10.44	— „
S	11.77	—	—	—	—	—	11.61 „

Die Verbindung hat somit die procentische Zusammensetzung des Oxybenzoylthioharnstoffs von Merz und Weith.

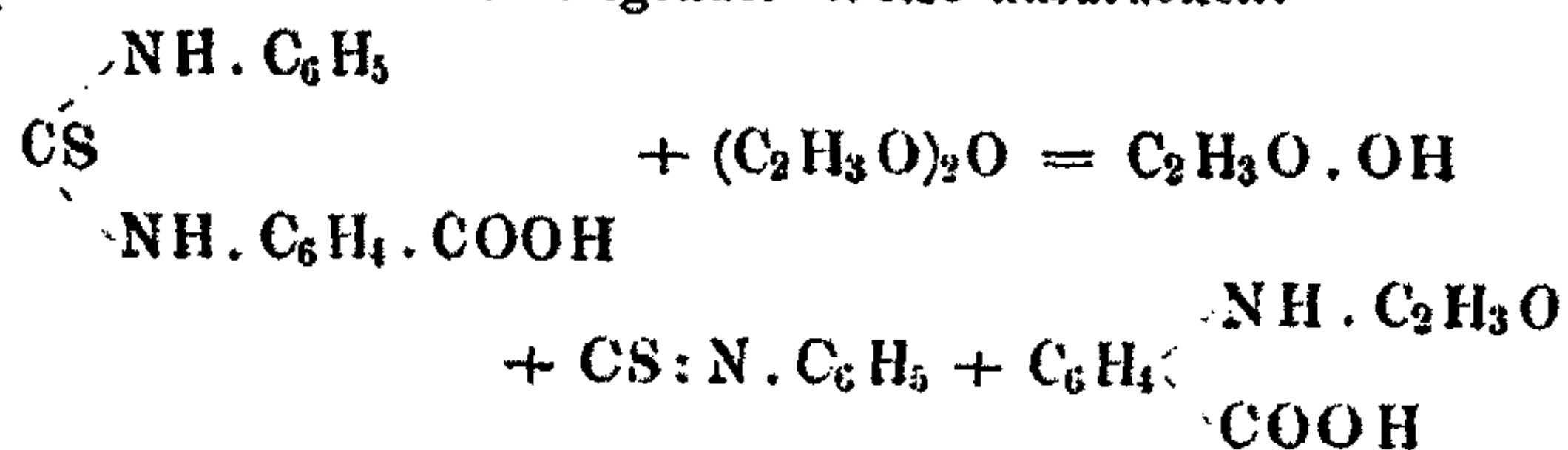
Bei kurzem Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid erleidet er eine Zersetzung. Es entsteht Phenylsenföl und zwei krystallisirte Körper, die durch warmes Benzol leicht zu trennen sind. Die Hauptmenge der letzteren erwies sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol identisch mit Forster's *m*-Acetamidobenzoësäure¹⁾; zwar habe ich den Schmelzpunkt etwas höher, bei 238—240°, gefunden, während Forster 220—230° angiebt, aber die übrigen Eigenschaften des Körpers stimmen mit seinen weiteren Angaben gut überein. Die Analyse gab die Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.34	60.74	60.41	— pCt.
H	5.03	5.27	5.36	— „
N	7.82	—	—	8.13 „

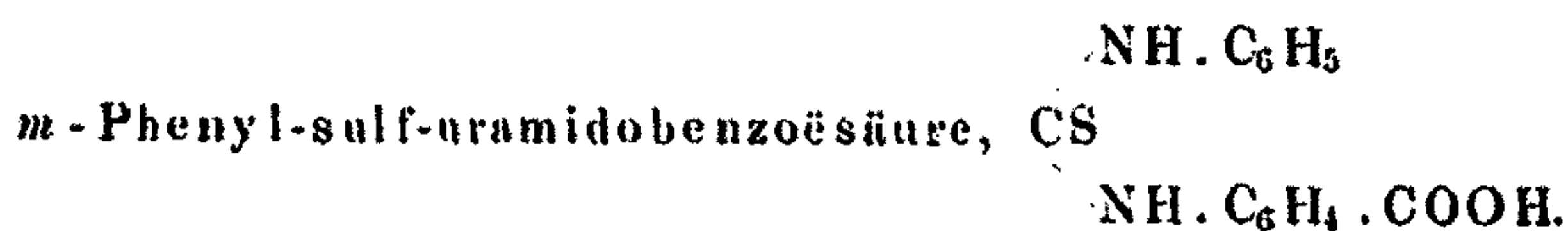
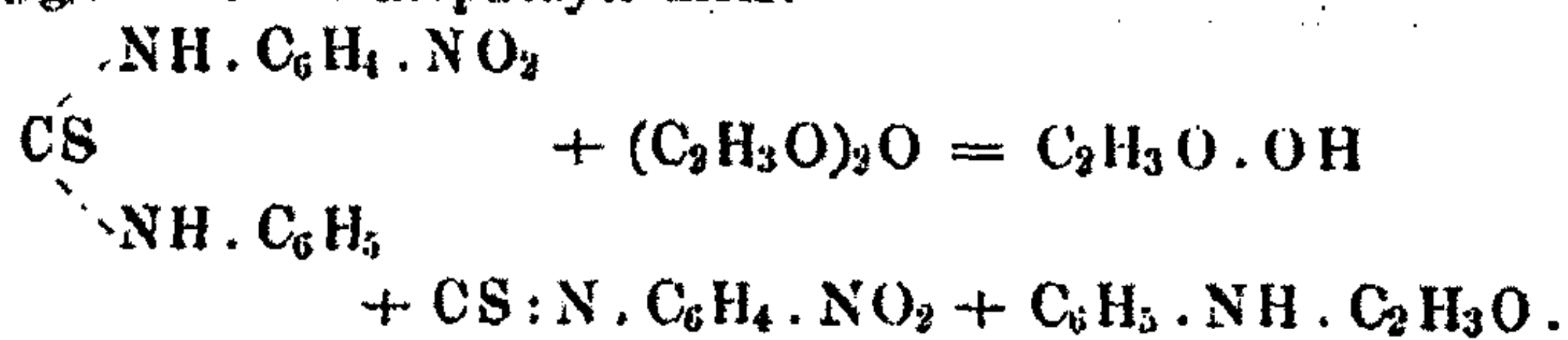
Die zweite Verbindung, die aus Benzol in schönen, silberglänzenden Aggregaten, welche den Schmelzpunkt 159—160° zeigen, krystallisirt, scheint ein intermediäres Produkt der Zersetzung darzustellen. Obwohl die Analyse, welche ich aus Mangel an Substanz auf eine einzige Bestimmung beschränken musste, etwas zu wenig, 8.41 pCt., Stickstoff

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 165.

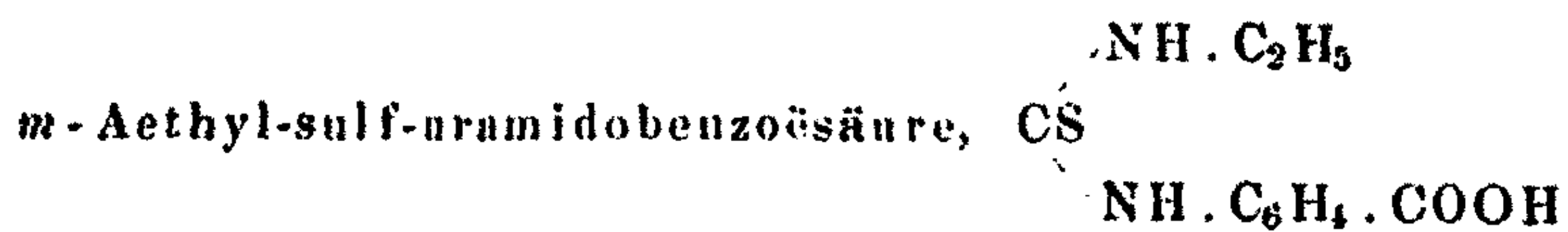
gab, während $C_{11}H_{11}N_2O_2S(C_2H_3O)$ 8.92 pCt. erfordert, so ist es doch wohl anzunehmen, dass das Essigsäureanhydrid in der ersten Linie eine Acetylverbindung gegeben hat, die bei der weiteren Einwirkung in Senföl und Acetamidobenzoësäure gespalten wird. Die Hauptreaktion will ich in folgender Weise ausdrücken:



Eine analoge Umsetzung benutzte Steudemann¹⁾ bei der Herstellung seines *m*-Nitrophenylsenföls:



Dieser Körper, der wohl ein Isomeres des Oxybenzoylthioharnstoffs von Merz und Weith darstellt, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Von kochendem Wasser wird er langsam zersetzt. Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung seiner Alkalisalze sofort Silbersulfid; Eisenchlorid giebt gelbe, Bleiacetat weisse und Kupfersulfat graugrüne Fällungen. Er zeigt sich als eine ziemlich starke Säure, indem er die Kohlensäure aus den Alkalicarbonaten austreibt. Seine Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser.



Der Körper entsteht leicht beim Kochen von Aethylsenföl und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol umkrySTALLISIRT zeigt er kleine, wasserhelle Prismen, die bei 194—195° (uncorr.) unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Sonst gleicht er gänzlich in seinen Eigenschaften der *m*-Phenylsulf-uramidobenzoësäure. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_2S$, welche 53.58 pCt. Kohlenstoff, 5.36 pCt. Wasserstoff, 12.50 pCt. Stickstoff und 14.33 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 548 und 2331.

Schwefel erfordert, während 53.33 pCt. Kohlenstoff, 5.40 pCt. Wasserstoff, 12.68 pCt. Stickstoff und 14.35 pCt. Schwefel gefunden wurde.



m-Allyl-sulf-uramidobenzoësäure, CS



Diese Verbindung entsteht beim Kochen von Allylsenföl und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung; sie bildet fettglänzende Krystallblätter, die bei 189° (uncorr.) schmelzen und sich sogleich unter Gasentwicklung zersetzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
N	11.87	12.24	—	
S	13.56	—	13.73	»

Die Salze der Säure sind denen der beiden eben beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich, auch ihre übrigen Eigenschaften lassen die Verwandtschaft mit denselben erkennen.

Zusammenstellung.

Die eben beschriebene Untersuchung hat folgende positive Resultate gegeben:

1. Die aromatischen Senföle wirken auf Amidofettsäuren mit der Amingruppe in der α -Stellung ein unter Bildung einer homologen Reihe substituierter Sulfhydantoïne, dessen Constitution denen des Hydantoïns entspricht.

2. Diese Sulfhydantoïne nehmen beim Kochen mit alkoholischem Kali 1 Molekül Wasser auf, indem sie in substituierte Sulfhydantoïnsäuren übergehen. Die freien Säuren sind unbeständige Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Wasser wieder abspalten unter Rückbildung der beständigen inneren Anhydride.

3. Die Senföle sowohl der Fettgruppe als die der aromatischen Verbindungen bilden mit *m*-Amidobenzoësäure substituierte Sulf-uramidobenzoësäuren, die beständig sind.

Es scheint mir nicht uninteressant, zu untersuchen, wie die β - und γ -Amidofettsäuren sich gegen Senföle verhalten. Auch zur Herstellung der Stammsubstanz der eben beschriebenen substituierten Sulfhydantoïne, des wahren Sulfhydantoïns, sind Versuche im Gange. Ich möchte meine geehrten Fachgenossen bitten, dass sie mir das Feld für diese Untersuchungen noch einige Zeit überlassen.

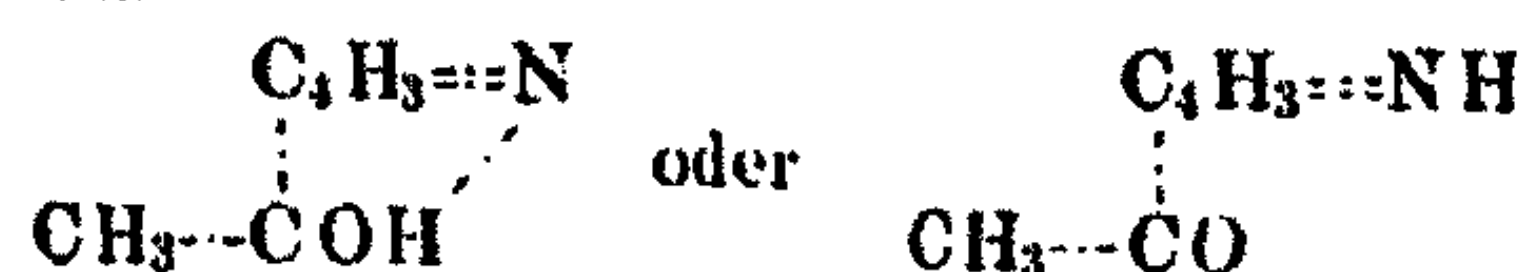
Helsingfors, im Februar.

113. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoesäureanhydrid auf Pyrrol.

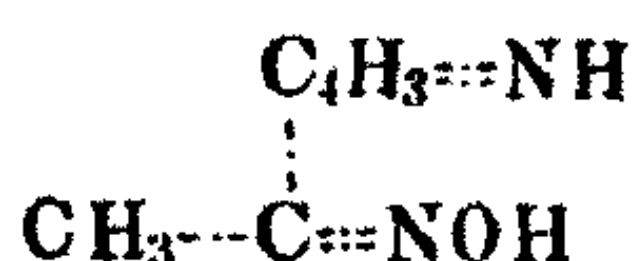
(Eingegangen am 25. Februar.)

In einer früheren Mittheilung haben wir Bericht erstattet über die bemerkenswerthe Art der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol; wir haben gezeigt, dass sich bei dieser Reaktion zwei isomere Acetylderivate bilden, von denen das eine das Verhalten eines wahren Acetylpyrrols zeigt, während das andere noch ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Wir haben das Studium dieser Substanzen sowie derjenigen Verbindungen, welche man bei Anwendung von Benzoesäureanhydrid an Stelle von Essigsäureanhydrid erhält, fortgesetzt und geben hiermit eine kurze Beschreibung der bisher erhaltenen Resultate, indem wir uns vorbehalten, in Bälde auf den Gegenstand zurückzukommen.

Um die Constitution der von uns Pseudoacetylpyrrol genannten Verbindung festzustellen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, über die wir seiner Zeit näher berichten werden, vorläufig genüge es, einige derselben anzuführen. Das Verhalten des genannten Körpers liesse sich gleichmässig durch eine der beiden folgenden Formeln erklären:



Da wir bisher keine entscheidenden Resultate mit der Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetrigsaurer Salze erhalten konnten, so haben wir versucht, die Gegenwart der Carbonylgruppe vermittelt der Victor Meyer'schen Reaktion nachzuweisen. Kocht man eine Lösung des Pseudoacetylpyrrol in Methylalkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und kohlensaurem Natron, so erhält man leicht eine bei 145—146° schmelzende Substanz folgender Constitution:



Dieses Verhalten schliesst die erste der oben angeführten Formeln aus.

In der Absicht, den durch Silber vertretbaren Wasserstoff des Pseudoacetylpyrrols durch die Acetylgruppe zu ersetzen, haben wir diesen Körper von Neuem in geschlossenen Röhren mit Essigsäureanhydrid auf 240—250° erhitzt. Zu unserem Erstaunen erhielten wir eine Substanz, welche aus Wasser in feinen bei 161—162° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in der That zweimal die Acetylgruppe ent-

hält; aber immer noch ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom enthält. Dieser Körper hat nach unserer Meinung die Formel:



In vollständig dem Essigsäureanhydrid analoger Weise reagirt auch das Benzoësäureanhydrid auf das Pyrrol. Erwärmt man ein Gemisch von Pyrrol, Benzoësäureanhydrid und benzoësaurem Natrium auf 200—240°, so erhält man zwei Verbindungen, von denen die eine flüssig ist mit einem Geruch, der an Bittermandelöl erinnert, die andere hingegen in bei 77—78° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die letztere giebt eine Silberverbindung und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese nicht durch Kali zersetzbaren Verbindungen des Pyrrols mit Säureanhydriden geben ferner mit den Aldehyden Condensationsprodukte, auf die wir später zurückkommen werden.

Um das Studium dieser Klasse von Verbindungen zu vervollständigen, werden wir auch andere organische Säureanhydride auf das Pyrrol einwirken lassen.

Rom, Istituto Chimico, den 21. Februar 1884.

114. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss des Chrysanilins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Die in Heft No. 2 dieser Berichte enthaltene Abhandlung: Ueber Chrysanilin von O. Fischer und G. Körner veranlasst mich, einige Erfahrungen über diesen Farbstoff, so wenig abgerundet sie auch sein mögen, mitzutheilen. Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Oscar Müller folgende Betrachtungen an dem Chrysanilin gemacht:

Diacetylchrysanilin: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Da wir einerseits das aus dem Phosphin des Handels abgeschiedene Chrysanilin nicht direkt zum Krystallisiren brachten, andererseits die Frage zu entscheiden wünschten, wie viele Amidogruppen im Chrysanilin vorhanden sind, so versuchten wir zunächst ein Acetylderivat des Chrysanilins zu bereiten. Man erhitzt einen Theil rohes Chrysanilin mit zwei und ein halb Theilen Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren auf 140 bis 160°, während 8 bis 12 Stunden. Alsdann ist der grösste Theil des Chrysanilins in ein Acetylderivat übergegangen, welches noch basische

Eigenschaften besitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, die in der Wärme harzig werdende Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Salz der Acetylverbindung aus. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich die in Wasser fast unlösliche freie Acetylverbindung ab, die sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz auflöst und bei vorsichtigem Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in mikroskopischen Nadelchen erhalten wird. Die Analysen stimmen am besten auf ein Diacetylchrysanilin, folglich sind im Chrysanilin wahrscheinlich zwei Amidogruppen vorhanden.

1) 0.1635 g exsiccatorrockene Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt: 0.4441 g CO_2 und 0.0810 g H_2O .

2) 0.2084 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten nach Kupfer verbrannt: 0.5674 g CO_2 und 0.0943 g H_2O .

3) 0.2107 g bei 100° im Luftstrom getrockneter Substanz lieferten 21.6 ccm Stickstoff; $b - w = 733.5$ mm, $t = 20.5^\circ$.

4) 0.2577 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 26.8 ccm Stickstoff; $b - w = 747.6$ mm, $t = 20^\circ$.

5) 0.2763 g im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 28.1 ccm Stickstoff; $b - w = 727.5$ mm, $t = 26.7^\circ$.

6) 0.2272 g im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 23.75 ccm Stickstoff; $b - w = 725$ mm, $t = 27^\circ$.

Berechnet für		Gefunden					
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C 74.8	77.3	74.08	74.25	—	—	—	—
H 5.23	4.91	5.50	5.03	—	—	—	—
N 11.3	12.88	—	—	11.5	11.97	11.14	11.37

Salzsaures Diacetylchrysanilin: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$. Versetzt man die essigsaure Lösung der Base mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Diacetylchrysanilin in gelben Flocken ab, die sich unter dem Mikroskop als ein Magma von langen gelben Nadeln darstellen. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, weit leichter löslich als in verdünnter Salzsäure, die es beim Erhitzen leicht verseift. Es färbt Seide und Wolle hellgelb.

1) 0.2041 g Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.5205 g CO_2 und 0.0940 g H_2O .

2) 0.3715 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.9582 g CO_2 und 0.1712 g H_2O .

3) 0.3116 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt, 0.7891 g CO_2 und 0.1530 g H_2O .

4) 0.1905 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 17.25 ccm Stickstoff; $b - w = 730$ mm, $t = 23^\circ$.

- 5) 0.4043 g Substanz, getrocknet bei 150°, lieferten 0.1172 AgCl.
 6) 0.2600 g Substanz, getrocknet bei 120°, lieferten 0.0783 AgCl.
 7) 0.2389 g Substanz, getrocknet bei 120°, lieferten 0.0748 AgCl.
 8) 0.1616 g Substanz, getrocknet bei 130°, lieferten 0.0546 AgCl.
 9) 0.2847 g Substanz, getrocknet bei 100°, lieferten 0.0866 AgCl.
 10) 0.2190 g Substanz, getrocknet im Vacuum, lieferten 0.0687 AgCl.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_3O_2Cl$	Gefunden									
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
O	68.07	69.55	70.34	69.07	—	—	—	—	—	—	—
H	4.93	5.12	5.12	5.45	—	—	—	—	—	—	—
N	10.36	—	—	—	10.07	—	—	—	—	—	—
Cl	8.74	—	—	—	—	7.17	7.44	7.74	8.35	7.52	7.75

Salpetersaures Diacetylchrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 \cdot NO_3H$. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Diacetylchrysanilins mit Silbernitrat, so fällt neben Chlorsilber ein schwer lösliches salpetersaures Salz aus, welches sich durch Auskochen mit heissem Wasser dem Chlorsilber entziehen lässt und beim Erkalten auskrystallisirt.

0.1897 g Substanz lieferten nach Kupfer mit einer Vorlage von Bleisuperoxyd verbrannt: 0.4445 g CO_2 und 0.0858 g H_2O .

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4O_5$	Gefunden
C	63.89	63.91 pCt.
H	4.63	5.03

Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$. Krystallisirt erhielten wir das Chrysanilin aus der Acetylverbindung. Man kocht einen Theil der reinen Acetylverbindung mit drei Theilen Salzsäure (1.12 sp. Gew.) und sechs Theilen Wasser während acht Stunden, wobei die anfangs orangegelbe Farbe der Lösung allmählich in eine rein dunkelrothe übergeht. Der Verdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure niedergeschlagen und die heisse Lösung des salpetersauren Salzes mit Natronlauge gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Chrysanilin in prismatischen Nadeln, die unter dem Mikroskop ein durchaus einheitliches Aussehen zeigen.

0.2385 g Substanz lieferten 30.1 ccm Stickstoff; $b-w = 735.6$ mm, $t = 20^\circ$.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$	Gefunden
N	14.70	14.29 pCt.

Zu den analytischen Resultaten wollen wir nur bemerken, dass sich Chrysanilin schwierig vollständig verbrennt, daher die meist etwas zu niedrigen Werthe für den Kohlenstoff. Nur die salzsaure Acetylverbindung ergab zu hohe Zahlen, wahrscheinlich weil dieselbe sich beim Trocknen partiell zersetzt, worauf auch der durchgängig zu

niedrig gefundene Chlorgehalt deutet. Die entscheidende Analyse und Synthese des Chrysanilins von O. Fischer und G. Körner haben die Formel: $C_{19}H_{15}N_3$ für das Chrysanilin sehr wahrscheinlich gemacht, wir haben dieselbe daher unseren Berechnungen zu Grunde gelegt, mit Ausschluss der früheren Formel für das Chrysanilin.

Ich übergehe die bei der Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf Chrysanilin im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur gemachten Erfahrungen, die nichts Neues mehr bieten. Die Diazotirung versuchten wir gleichfalls, ohne dass es uns gelang, aus der erhaltenen Diazoverbindung das Phenylacridin zu gewinnen.

Es war uns merkwürdig vorgekommen, dass in der Acetylverbindung des Chrysanilins die Grundeigenschaften dieser Base kaum geändert waren. Nicht nur besitzt die Acetylverbindung stark basische Eigenschaften und vermag mit Leichtigkeit Salze zu bilden, sondern die Salze haben auch ähnliche Eigenschaften wie die Chrysanilinsalze. Das salpetersaure Salz der Acetylverbindung ist gleichfalls schwer löslich in Wasser, das salzsaure Salz der Acetylverbindung besitzt noch die Fähigkeit zu färben. Die stark basischen Eigenschaften der Acetylverbindung brachten uns auf den Gedanken, dass im Chrysanilin das dritte Stickstoffatom in ähnlicher Bindung wie im Pyridin oder Chinolin vorhanden sei. Wir versuchten deshalb die direkte Oxydation des Chrysanilins, und diese hat in der That Resultate gegeben, die uns bei weiterer Verfolgung wohl auch zu einer Aufklärung der Constitution des Chrysanilins geführt haben würde. Der erste Versuch in dieser Richtung, das Chrysanilin mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, misslang, wir erhielten nur Oxalsäure. Besseren Erfolg hatten wir mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Man löst einen Theil Chrysanilin, in neun Theilen Schwefelsäure verdünnt, mit vierzehn Theilen Wasser und fügt allmählich sechs Theile Kaliumdichromat zu. Unter Erhitzen und lebhaftem Aufschäumen vollzieht sich die Oxydation, die schliesslich durch kurzes Kochen zu Ende geführt wird. Zur Reinigung des hellbraunen nach dem Erkalten abfiltrirten Niederschlages wurde derselbe in Alkali gelöst und die kalte Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so lange die rothe Farbe in Grün übergeht. Alsdann wurde unter Zusatz von etwas Alkohol zur Zerstörung des Oxydationsmittels gekocht, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der heller gewordene, sehr voluminöse Niederschlag wurde getrocknet und mit der zwanzigfachen Menge Kalk gemischt destillirt. Es gingen unter geringer Braunfärbung basische Körper von ausgesprochenem Acridingeruch über. In der That konnte ich mit Hilfe des in in der folgenden Mittheilung beschriebenen Acridinpikrats mit Leichtigkeit die Anwesenheit von Acridin constatiren. Neben dem Acridin sind aber mindestens noch zwei andere Basen vorhanden,

von denen ich nur die eine in genügender Menge zu isoliren vermochte. Versetzt man die salzsaure Lösung des Destillationsproduktes mit Ammoniak, so scheiden sich die basischen Körper anfangs flüssig ab, allein nach einigen Tagen erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen weissen Krystallblättchen, während braune Massen sich am Boden des Gefässes absetzen. Die Krystallblättchen wurden zur Reinigung sublimirt. Man erhält den bei der Sublimation ebenfalls Blättchen bildenden Körper auf diese Weise ziemlich rein; er besitzt basische Eigenschaften, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 148—150°. Mit Pikrinsäure bildet diese Base ein weit leichter als das Acridin-pikrat in Alkohol lösliches Pikrat, das in orangerothen Nadeln krystallisirt. Die Menge der Base war zu gering, um weitere Versuche mit derselben anzustellen. Die Natur der ausser dem bei 148—150° schmelzenden Körper noch neben dem Acridin vorhandenen Basen festzustellen, die mit Pikrinsäure in Alkohol leicht lösliche braunrothe Verbindungen bilden, gelang mir bis jetzt nicht mit Sicherheit. Da es mir wahrscheinlich schien, dass unter den bei der Destillation des sauren Oxydationsproduktes des Chrysanilins mit Kalk auftretenden Basen ein Amidoacridin vorkommen könnte, so habe ich die Untersuchung der Amidoacridine aufgenommen.

Das aus dem Nitroacridin vom Schmelzpunkt 215° mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt schmilzt bei 209°, es ist in kochendem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen prismatischen Nadeln ab. In Alkohol und Aether löst es sich mit grüner Fluorescenz. Das Chlorhydrat dieses Amidoacridins ist sehr leicht löslich in Wasser; das Nitrat krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; das Pikrat bildet eine scharlachrothe Verbindung, die sich in kaltem Alkohol unschwer löst und aus heisser, concentrirter alkoholischer Lösung beim Erkalten in granatrothen, durchscheinenden, mikroskopischen Prismen krystallisirt. Unter dem Mikroskop zeigt diese Verbindung grosse Aehnlichkeit mit Krystallen, die sich neben gelben Nadeln beim Umkrystallisiren der oben erwähnten, dem äusseren Ansehen nach braunrothen Pikrinsäureverbindungen bildeten.

Mit der weiteren Untersuchung der Amidoacridine bin ich noch beschäftigt.

116. R. Anschütz: Ueber Acridinpikrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei der Untersuchung eines Rohphenanthrens auf die in ihm ausser Phenanthren enthaltenen Kohlenwasserstoffe brachte ich unter Anderem Pikrinsäure in alkoholischer Lösung in Anwendung und erhielt neben einigen leicht löslichen Pikrinsäureverbindungen eine geringe Menge einer auch in siedendem Alkohol ungemein schwer löslichen Pikrinsäureverbindung, die in den Eigenschaften mit keiner der bekannten additionellen Verbindungen von Pikrinsäure und Kohlenwasserstoffen übereinstimmte. Ich glaubte anfangs eine neue Substanz im Theer aufgefunden zu haben, allein die Eigenschaften des aus der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak abgeschiedenen Stoffes zeigten, dass derselbe nichts anderes als Acridin war.

Das Acridinpikrat besitzt die Formel:



- 1) 0.3479 g Substanz lieferten 0.1982 g Ammoniumpikrat,
- 2) 0.2326 » » » 0.1390 » »
- 3) 0.2689 » » » 0.1517 » »

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ Pikrin	Gefunden		
	1.	2.	3.
54.88	52.93	55.49	52.83 pCt.

Das Acridinpikrat ist eine für das Acridin ungemein charakteristische Verbindung, es bildet bei raschem Krystallisiren aus Alkohol nur unter dem Mikroskop erkennbare, feine prismatische Nadeln, bei langsamem Krystallisiren sternförmig gruppirte, sehr zarte Prismen. Das Salz besitzt eine canariengelbe Farbe mit schwach grünlichem Schimmer, es schmilzt sehr hoch, allein der Schmelzpunkt lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, da die Substanz bei 208° etwa anfängt, partiell schwarze Tröpfchen zu bilden und die allmählich zunehmende Schwärzung den Punkt der vollständigen Schmelzung nicht recht zu beobachten erlaubt.

In kaltem Wasser ist das Acridinpikrat sehr schwer löslich, durch kochendes Wasser wird es partiell zerlegt, es tritt deutlich der Geruch nach Acridin auf. In kaltem Alkohol und besonders in kaltem Benzol ist das Acridinpikrat ebenfalls sehr wenig löslich und selbst beim Kochen wird von beiden genannten Lösungsmitteln nur wenig Salz aufgenommen. Bei 17.5° enthielt die alkoholische Lösung folgende Mengen Acridinpikrat:

- 1) 10 ccm 0.004 g Acridinpikrat,
- 2) 10 » 0.0035 » »
- 3) 10 » 0.0035 » »

Noch schwerer ist das Acridinpikrat in Benzol löslich, 10 cem bei 17.5° gesättigter Benzollösung hinterliessen 0.001 g Acridinpikrat.

Man kann daher das Acridin in vielen Fällen zur Analyse von Pikraten mit Vortheil in Anwendung bringen und zwar das salzsaure Acridin zur Analyse von Pikraten, das freie Acridin zur Analyse von Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe. Ich habe auf diese Art die Phenanthrenpikrinsäure und die Naphtalinpikrinsäure mit folgendem Resultat analysirt:

0.1877 g Phenanthrenpikrinsäure ergaben 0.1932 g Acridinpikrat:

Ber. für $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	Gefunden
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ 56.26	57.77 pCt.

0.1844 g Naphtalinpikrinsäure ergaben 0.2151 g Acridinpikrat:

Ber. für $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	Gefunden
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ 64.15	65.47 pCt.

Beide Bestimmungen des Acridinpikrates sind zu hoch ausgefallen, trotzdem das Acridinpikrat in Benzol etwas löslich ist. Es kommt dies daher, dass das völlige Auswaschen des Niederschlages mit Benzol auf einem Papierfilter mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Bestimmungen werden wohl exakter ausfallen, wenn man statt eines Papierfilters einen Platintiegel mit siebartig durchlöcherter Boden und Asbest zur Anwendung bringt. Man muss das Auswaschen des Acridinpikrates mit Benzol so lange fortsetzen, bis das Filtrat auch nach 12 stündigem Stehen mit Pikrinsäure keinen Acridinpikratniederschlag mehr giebt.

Es scheint eine Eigenschaft vieler Acridinbasen zu sein, mit Pikrinsäure schwer lösliche Pikrate zu bilden. So liefert auch das Chrysanilin beim Vermischen gleicher Moleküle Chrysanilin und Pikrinsäure, beide Substanzen in Benzol gelöst, ein in Benzol schwer lösliches Pikrat, das als ziegelrothes Pulver ausfällt. Vielleicht zeigt es sich, dass ein dem Acridinpikrat verwandtes Pikrat noch unlöslicher ist als das erstere, also noch besser einer der wesentlichsten Anforderungen entspricht, die man an eine derartige Verbindung stellen muss, um sie zur Analyse der Pikrinsäureverbindungen benutzen zu können. So viel als die Bestimmungsmethode der Pikrinsäure mittelst Ammoniak, leistet meiner Meinung nach die Acridinmethode jetzt schon.

Ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, um Hrn. Dr. Glaser auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen für die Ueberlassung des zu diesen Untersuchungen verwendeten Acridins.

Bonn, 23. Februar.

116. Otto Fischer und C. A. Willmaack: Ueber Para-
chinolinsulfosäure und deren Homologe.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die vor Kurzem von Happ¹⁾ veröffentlichte Darstellungsweise der *p*-Chinolinsulfosäure veranlasst uns die Resultate einer noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung über denselben Gegenstand schon jetzt kurz mitzutheilen.

Die Bildung der *p*-Chinolinsulfosäure aus Sulfanilsäure und Glycerin wurde von dem Einen von uns schon vor mehr als sechs Monaten entdeckt, (D.-R. P. 3. August, 1883) und seitdem die betreffende Reaktion von uns gemeinschaftlich weiter verfolgt. Die von Happ über *p*-Chinolinsulfosäure gemachten Angaben sind im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit unseren Beobachtungen, nur fanden wir den Krystallwassergehalt der freien Säure etwas höher. Unsere Substanz gab Zahlen, die für zwei Moleküle Krystallwasser stimmen, während Happ nur anderthalb Moleküle annimmt. Die analytischen Details dieser Untersuchung werden demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt.

p-Cyanchinolin. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man das Kalisalz der neuen Chinolinsulfosäure, mit dem halben Gewicht Cyankalium innig gemischt, der trocknen Destillation unterwirft. Das gebildete Cyanid erstarrt in der Vorlage, wird von nebenbei gebildeter Blausäure, kohlen saurem Ammoniak, u. s. w. durch Waschen mit Wasser und Natronlauge getrennt und nun durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Man erhält dasselbe so in kleinen Warzen, die meist gelblich gefärbt sind. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in farblosen Nadeln. In Salzsäure löst sich die Substanz mit intensiv rother Farbe. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 131° C. beobachtet, jedoch erweicht dieselbe schon etwas früher.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₆ N.CN.
N	18.06	18.18 pCt.

p-Chinolinecarbonsäure. Wird das beschriebene Cyanid mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 140° C. erhitzt, so bildet sich die entsprechende Carbonsäure, welche sich als identisch erwies mit der von Schlosser und Skraup²⁾ auf anderem Wege erhaltenen *p*-Chinolinbenzcarbonsäure.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 191.

²⁾ Monatshefte Bd. II, 526.

γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure. *p*-Amido-*m*-sulfotoluolsäure, nach den Angaben von H. von Pechmann¹⁾ bereitet, wurde mit 3 Theilen Glycerin, $3\frac{1}{2}$ Theilen Englischer Schwefelsäure und $\frac{3}{4}$ Theilen Nitrobenzol vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach etwa zweistündigem Kochen ist die Reaktion beendet und krystallisirt schon theilweise die gebildete Methylchinolinsulfosäure in der Hitze aus. Durch Abkühlen der Reaktionsmasse erhält man einen Krystallbrei, welcher beinahe sämtliche gebildete γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure enthält. Man wäscht nun mit Wasser, decantirt verschiedene Male von der braun gefärbten Lösung und krystallisirt schliesslich die Säure aus kochendem Wasser. Die Ausbeute ist etwa gleich der angewandten *p*-Amido-*m*-sulfotoluolsäure. Die γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure krystallisirt in farblosen Blättchen und ist selbst in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N \cdot SO_3H$
C	53.84	53.81 pCt.
H	4.17	4.03

α -Oxy- γ -methylchinolin. Beim Schmelzen der beschriebenen Methylchinolinsulfosäure mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Aetznatron erhält man α -Oxy- γ -methylchinolin, welches in derselben Weise isolirt wird wie das früher beschriebene α -Oxychinolin aus α -Chinolinsulfosäure. Das gebildete Oxyderivat wird mit Wasserdampf destillirt, wobei man dasselbe in weissen Blättchen erhält. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus Aether erhält man die Substanz in farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung — überhaupt erinnert dieses Oxymethylchinolin in seinen Eigenschaften sehr an das α -Oxychinolin. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $95-96^\circ C$. Die Substanz destillirt und sublimirt unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N \cdot OH$
C	74.94	75.4 pCt.
H	5.84	5.66
N	8.77	8.8

Platindoppelsalz. Man erhält dasselbe aus der freien Säure durch Behandeln mit Platinchlorid als schwer löslichen, dottergelben Niederschlag von kleinen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $PtCl_4 \cdot (C_{10}H_8N \cdot OH \cdot HCl)_2 + 2H_2O$
Pt	27.08	26.98 pCt.
$2H_2O$	4.8	4.7

¹⁾ Ann. Chem Pharm. 173, 195.

Salzsaures Salz. Durch Lösen des Oxykörpers in Aether und Alkohol und Einleiten von Salzsäure erhält man das salzsaure Salz als hellgelben, in Wasser leicht löslichen, pulverigen Niederschlag.

α -Oxy- γ -methylchinolintetrahydrür. Diese Substanz wird in derselben Weise erhalten, wie das früher beschriebene α -Oxychinolintetrahydrür. Das neue Hydrür krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N \cdot OH$
C	73.58	73.62 pCt.
H	8.07	7.98 »

Nitrosoderivat. Versetzt man eine Lösung des Tetrahydrürs in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Natron, so fällt der Nitrosokörper in Form von gelb gefärbten Krystallnadeln aus. Man filtrirt rasch ab und krystallisirt aus verdünntem Holzgeist. Die Substanz bildet kleine gelbe Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N(OH) \cdot NO$
N	14.39	14.59 pCt.

Wir beabsichtigen diese Untersuchung fortzusetzen.

117. Otto Nauen: Ueber Triphenylmethylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 28. Februar.)

Behufs der Darstellung des Triphenylmethylamins wurde Triphenylcarbinol mit der äquivalenten Menge von Phosphorpentachlorid zusammengebracht, und nach der ersten stürmischen Reaktion das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade bei 120—130° in einem kräftigen Kohlensäurestrom abdestillirt.

Zum entstandenen Triphenylmethanchloride wurde dann die gleiche Gewichtsmenge Naphtalin zugesetzt, das Gemisch auf etwa 130° erwärmt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Ligroin ausgezogen, wobei eine grau oder grün gefärbte Substanz in ziemlicher Menge zurückblieb, die in Alkohol, Aether, Ligroin unlöslich, in Benzol leicht löslich war, und aus der ein krystallisirendes Produkt nicht isolirt werden konnte. Die Ligroinlösung enthält neben Naphtalin die gesuchte Verbindung, welche durch Einleiten von Salzsäure ausgefällt wird. Man erhält einen voluminösen Niederschlag, der noch etwas Naphtalin enthält und den man nach dem Trocknen, um ihn davon zu trennen, in verdünnter Salzsäure

aflöst. Die filtrirte Lösung wird einige Male mit Aether ausgeschüttelt und hierauf durch Erwärmen vom gelösten Aether befreit, wobei sich etwas aus unangegriffenem Triphenylmethanchloride zurückgebildetes Triphenylcarbinol abscheidet. Nach dem Filtriren wird durch Zusatz von Natronlauge das Triphenylmethylamin als weisser Niederschlag ausgefällt. Man gewinnt so etwa 45 pCt. der theoretischen Menge an Amin. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ist das Triphenylmethylamin rein und krystallisirt dann in wohl ausgebildeten, kurzen, schön glänzenden Prismen.

Die Analyse bestätigte die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	88.03	87.78 pCt.
H	6.56	6.62 »
N	5.41	5.59 »
	100.00.	

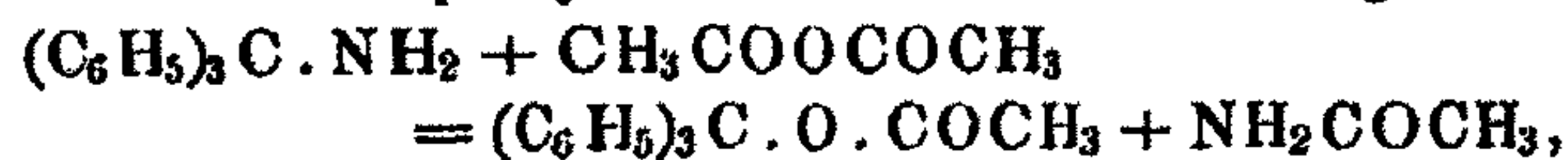
Das Triphenylmethylamin hat den Schmelzpunkt 102° und ist nicht unzersetzt destillirbar; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, noch schwerer in verdünnter Salzsäure; es krystallisirt aus Wasser in weissen Nadelchen und bildet ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Platinchlorid-doppelsalz.

Bei einem Versuche, aus dem Amine durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung darzustellen, ergab sich, dass bei dieser Reaktion die Amidogruppe abgespalten wird. Der resultirende und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Körper enthält keinen Stickstoff mehr und erwies sich durch sein Aussehen, sowie durch seinen Schmelzpunkt 159° als Triphenylcarbinol, was auch durch eine Verbrennung bestätigt wurde.

	Berechnet	Gefunden
C	87.69	87.03 pCt.
H	6.15	6.31 »

Es bildet sich bei dieser Reaktion zunächst Acetamid und der Essigsäureester des Triphenylcarbinols nach der Gleichung:



welche Verbindung jedoch, wie bereits Hemilian¹⁾ beobachtet hat, unter dem Einflusse des Wassers zersetzt wird.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1207.

118. Iw. Levinstein: Beiträge zur Kenntniss der englischen und schottischen Theerxylole.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Es scheint die allgemeine Ansicht verbreitet zu sein, dass die englischen Theerxylole kein Orthoxylol enthalten. So findet man in Miller's Handbuch [Ausgabe 1880, p. 285] über Xylol vom Steinkohlentheer: Der zwischen 136—140° siedende Antheil enthält Meta- und Paraxylol in wechselnden Verhältnissen, besteht aber hauptsächlich aus Metaxylol. Einer der Herausgeber dieses Werkes, Hr. Prof. Armstrong, sagte in einem Briefe, der in jüngster Zeit von der Manchester-Section der Society of Chemical Industry verlesen wurde, dass er fast nie Orthoxylol in englischen lightoils gefunden habe. Eine jahrelange Beschäftigung mit diesen Kohlenwasserstoffen und eine genaue Untersuchung der verschiedensten schottischen und englischen Rohxylole haben mich indessen gelehrt, dass in allen, die mir unter die Hände kamen, Orthoxylol vorhanden war, und ich theile weiter unten das Resultat einiger quantitativen Untersuchungen mit.

Zur Ausführung der Bestimmungen bediente ich mich einer Combination der Methoden von Tawildarow resp. Brückner und Jacobsen. Die beiden ersten haben nachgewiesen, dass wenn ein Gemenge der drei isomeren Xylole mit verdünnter Salpetersäure oxydirt wird, nur Para- und Orthoxylol in die entsprechenden Toluylsäuren verwandelt werden, während Metaxylol unangegriffen bleibt. Jacobsen hingegen zeigte, dass beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure nur Meta- und Orthoxylol Sulfosäuren bilden, während Paraxylol nicht angegriffen wird. Ausser diesen 3 aromatischen Kohlenwasserstoffen sind jedoch auch stets Fettkohlenwasserstoffe in dem Rohxylol zugegen, die den beiden genannten Agentien widerstehen und deren Bestimmung ebenfalls ausgeführt wurde.

Ich verfuhr in folgender Weise: 100 ccm des zu untersuchenden Xylols wurden in einem Kolben mit 40 ccm Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,4, die mit 60 ccm Wasser verdünnt ist, eine halbe bis eine Stunde unter fortwährendem Umschütteln gekocht; das beste Kriterium, dass die Zerstörung des Para- und Orthoxylols vollendet ist, erblickt man darin, dass keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die Säure wird durch einen Scheidetrichter abgelassen, der Kohlenwasserstoff mit Natronlauge gewaschen und mit Dampf übergetrieben. Das Destillat besteht aus Metaxylol und Fettkohlenwasserstoffen. Es wird

gemessen und mit $1\frac{1}{2}$ Volumen concentrirter Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde durchgeschüttelt, wodurch Metaxylole in eine Sulfosäure verwandelt wird. Das ungelöst bleibende sind Fettkohlenwasserstoffe. In dieser Weise sind Metaxylole und die Fettkohlenwasserstoffe hinreichend genau bestimmt.

Bestimmung des Paraxyloles.

100 ccm des Rohxyloles werden mit 120 ccm concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt¹⁾ und Ortho- und Metaxylole als Sulfosäure in Lösung gebracht; die Schwefelsäure wird entfernt, das Gemisch des Paraxyloles und der Fettkohlenwasserstoffe gemessen und dann mit einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt behandelt. Paraxylole wird gelöst, und es bleiben die Fettkohlenwasserstoffe zurück; die Differenz zwischen diesen und dem vorher angewandten Volumen ergeben das Paraxylole²⁾.

Bestimmt sind nur Meta-, Paraxylole und die Fettkohlenwasserstoffe. Zieht man die Summe dieser von den angewandten 100 ccm Rohxylole ab, so erhält man den Procentgehalt an Orthoxylole.

Es ist einleuchtend, dass wenn man ein sehr unreines Rohprodukt hat, die Bestimmung des Orthoxyloles eine ungenaue sein muss. Toluol, Aethylbenzol, Cumol etc. sind gegen Salpetersäure und Schwefelsäure nicht widerstandsfähig. Der Siedepunkt der Rohnaphta giebt indessen immer schon einen guten Anhaltspunkt, ob Toluol zugegen ist. Um ganz sicher zu gehen, ist es indessen rätlich, die Sulfosäuren des Ortho- und Metaxyloles in ihre Natronsalze zu verwandeln und dieselben durch Krystallisation zu trennen. Das Orthosalz krystallisirt nach Jacobsen zuerst in grossen Prismen, während das Metasalz leicht lösliche, mikroskopische Schuppen bildet, so dass eine Trennung sehr leicht ist. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Angaben sind auf diese Methode basirt.

¹⁾ Man muss sich selbstverständlich überzeugen, dass, nachdem die Schwefelsäure entfernt ist, neu hinzugefügte nichts mehr löst; bleibt sie farblos, so ist die Reaction zu Ende.

²⁾ Wünscht man reines Paraxylole zu erhalten und scheut den Umweg durch die Sulfosäure, so kann ich folgende Methode als sehr geeignet empfehlen: Das Gemisch von Paraffinen und Paraxylole wird mit Dampf destillirt; die erst übergehenden Antheile bestehen aus fast reinem Paraxylole. Man bringt diese in einem Kältgemisch zum Erstarren, saugt ab und destillirt die Krystalle. Das unter 138° übergehende ist reines Paraxylole.

	Ursprung	Spec. Gew. 19° C.	Siedepunkt. Thermometer in Flüssigkeit	Meta-xylol	Para-xylol	Ortho-xylol	Fett-Kohlenwasserstoffe
1.	Englisch	0.8629	134—140	87	6	4	3
2.	»	—	140—143	87	4	6	3
3.	»	—	141—145	83	5	7	5
4.	»	0.866	138—141	79	3	15	3
5.	Schottisch	0.8574	134—140	72	3	12	8
6.	»	—	139—141	70	5	15	10
7.	Mischung von Englisch und Schottisch	0.8605	134—141	81	10	3	6
8.	»	—	136—142	86	6	4	4
9.	»	0.8613	136—141	86	6	2	6
10.	»	—	140—141	86	3	5	6
11.	»	0.8600	136—142	85	6	3	6
12.	Gasxylol	—	138—144	47	8	13	26

ungefähr

Die Fettkohlenwasserstoffe sieden zwischen 145—151° und haben das spec. Gew. 0.7407.

Beim Betrachten der obigen Tabelle sieht man sofort, dass der Siedepunkt kein Kriterium für die Reinheit des Produktes ist. No. 10 war als reines Metaxylol bezogen und mit dem doppelten Preise bezahlt worden. Die Analyse ergab indessen keine Vorzüge vor solchen Produkten, die innerhalb 7 Graden destillirten. Da nun Contrakte gewöhnlich nur nach dem Siedepunkte abgeschlossen werden, so halte ich es für nützlich, die Aufmerksamkeit meiner technischen Fachgenossen darauf hinzulenken, dass nur eine genaue Untersuchung Aufschluss über den Werth der Rohxylole geben kann. Ich habe ferner gefunden, dass die oben beschriebenen Methoden, selbst wenn die Bestimmung des Orthoxylols als sulfosaures Natron vernachlässigt wird, hinreichend genaue Resultate ergaben, um sich über den Werth der Rohxylole vollkommen orientiren zu können, so dass ich dieselben sowohl wegen der Schnelligkeit der Ausführung als auch der guten Resultate aufs beste empfehlen kann.

Manchester, 25. Februar 1884.

119. Adolf Baeyer und Carl Pape: Ueber Derivate des Orthoxylols.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 29. Februar.)

Orthoxylylencyanid.

Man erhält das Orthoxylylencyanid leicht durch Einwirkung von Cyankalium auf Orthoxylylenbromid. Etwas mehr als die berechnete Menge Cyankalium wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem 2—3fachen Volum Alkohol versetzt; man fügt dann das fein pulverisirte Bromid hinzu und schüttelt das Gemenge gut durch. Die Flüssigkeit erhitzt sich nach und nach von selbst bis zum Sieden. Nach beendeter Reaktion lässt man die Masse noch einige Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und extrahirt das Cyanid mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dasselbe in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen, welche aber noch durch eine beträchtliche Menge einer braunen Schmiere verunreinigt sind. Zur Darstellung der Orthophenylendiessigsäure wurde dieses Produkt ohne weitere Reinigung verwendet.

Um das Nitril rein zu erhalten, presst man es wiederholt ab, kocht in ätherischer Lösung mit Thierkohle und krystallisirt es aus Aether um.

Die Analysen des so gereinigten Cyanids gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_8N_2$	I.	II.	
C	76.92	76.6	—	pCt.
H	5.13	4.9	—	»
N	17.95	—	18.1	»

Das Orthoxylylencyanid schmilzt bei 59—60°. Es ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge, concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus die Orthophenylendiessigsäure.



Beim Verseifen des Nitrils erhält man neben der Säure eine grosse Menge harziger Produkte, in Folge dessen die Ausbeute eine ziemlich schlechte ist. Besonders leicht verschmiert sich die Substanz bei Anwendung von Natronlauge; ein etwas besseres Resultat erhält man beim Verseifen mit Schwefelsäure, doch beträgt auch in diesem Fall die Ausbeute an Säure nur 50 pCt. des angewandten (ungereinigten) Nitrils.

Man kocht das Nitril mit mässig verdünnter Schwefelsäure einige Zeit am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und extrahirt die Säure mit Aether. Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe gereinigt.

Die Orthophenylendiessigsäure krystallisirt aus Wasser oder Aether in feinen, farblosen Nadeln, die bei 150° schmelzen. Sie ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aus der wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein in Wasser unlösliches Silbersalz.

Eine Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_4Ag_2$
C	29.13	29.4 pCt.
H	1.98	1.92 „
Ag	53.1	52.9 „

Wir behalten uns vor, die beschriebenen Derivate des Orthoxylols eingehender zu studiren und beabsichtigen auch noch andere in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

120. Adolf Bæyer und W. H. Perkin (jun.): Neue Synthesen von Naphtalinderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriummalonsäureäther Hydrindonaphtendicarbonsäure entsteht, welche als Abkömmling eines dem Naphtalin ähnlichen, aber aus einem sechs- und einem fünfgliederigen Ringe bestehenden Kohlenwasserstoffes aufgefasst werden kann. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht schien es vor Allem erforderlich, auf demselben Wege auch den sechs- und fünfgliederigen Ring, d. h. das Naphtalin, darzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe würde sich der Analogie nach das Bromsubstitutionsprodukt des Orthomethyläthylbenzols von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$ eignen. Da dasselbe aber nicht bekannt und wahrscheinlich auch schwer darzustellen ist, nahmen wir unsere Zuflucht zu dem Acetylentetracarbonsäureäther von Conrad und Bischoff,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

welcher auch zu dem gewünschten Ziele führen muss, wenn es gelingt, in denselben Natrium einzuführen. Nun haben zwar die genannten Autoren¹⁾ einen derartigen Versuch mit negativem Erfolge ausgeführt, indessen überzeugten wir uns bald, dass es nicht nur eine Natriumverbindung des Aethers giebt, sondern dass diese auch ebenso wie Natriummalonsäureäther reagirt, wenn man eine genügend hohe Temperatur anwendet.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Acetylentetracarbonsäureäthers mit einer zwei Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylat, so scheidet sich auf Aetherzusatz ein schwerer, weisser Niederschlag ab, welcher aus Dinatriumacetylentetracarbonsäureäther besteht, da er mit Säuren den ursprünglichen Aether wieder abscheidet und einen Gehalt von 12.38 pCt. Natrium besitzt, während die berechnete Menge 12.71 beträgt. Der Grund, weshalb Conrad und Bischoff bei ihren Versuchen kein Benzylderivat des Aethers erhalten haben, liegt in der grösseren Beständigkeit der Natriumverbindung. Als wir nämlich eine alkoholische Lösung von Acetylentetracarbonsäureäther mit Natriumalkoholat und Benzylchlorür im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzen, erhielten wir einen Aether, welcher nach dem Verseifen eine ölige Säure lieferte, die beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung eine krystallisirte, in Chloroform schwer lösliche Säure gab, deren Zusammensetzung der Analyse nach einer Benzylbernsteinsäure entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	63.46	63.14 pCt.
H	5.77	5.84 »

Wir haben diesen Versuch übrigens nur deshalb angestellt, um uns zu vergewissern, dass der Acetylentetracarbonsäureäther ebenso reagirt wie der Malonsäureäther, und beabsichtigen nicht das Arbeitsgebiet von Conrad und Bischoff weiter zu betreten.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun die Einwirkung des Orthoxylylenbromids auf Natriumacetylentetracarbonsäureäther eingehend studirt.

Tetrahydronaphthalindicarbonsäure ($\beta\beta$).

Bei den Synthesen mittelst Orthoxylylenbromid in alkoholischer Lösung bereitet die Schwerlöslichkeit dieses Körpers Unannehmlichkeiten, denen man aus dem Wege gehen kann, wenn man das Bromid in Aether löst, dann Alkohol zusetzt und den Aether abdestillirt. Es bleibt dann im überschmolzenen Zustande in Lösung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

Es wurden nun 1 Molekül Bromid in 5 Theilen, 1 Molekül Acetylentetracarbonsäureäther in 5 Theilen, und 2 Atome Natrium in 15 Theilen Alkohol gelöst, und zusammen in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. In dem Rohr war eine beträchtliche Menge von Bromnatrium abgeschieden, und beim Oeffnen zeigte sich ein geringer Druck. Der Inhalt wurde darauf mit einer alkoholischen Kalilösung, deren Gehalt 8 Molekülen Kali entsprach, versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und darauf gekocht, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade wurde endlich die zurückbleibende Masse in möglichst wenig Wasser gelöst, angesäuert, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren einiger harzartiger Flocken 8 bis 10 Mal mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende syrupförmige Extrakt wurde dann allmählich auf 185° erhitzt, wobei Wasserdampf und Kohlensäure entweichen, und der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Rückstand mit Aether gewaschen. Es hinterbleibt hierbei das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure im reinen Zustande, als ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 184° schmilzt und bei weiterem Erhitzen in Nadeln sublimirt. Es ist schwer in Aether, leichter in Alkohol und Chloroform löslich, und krystallisirt aus Aether in auffallend grossen vierseitigen Prismen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der berechneten Menge. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.2	71.1 pCt.
H	4.9	4.9 >

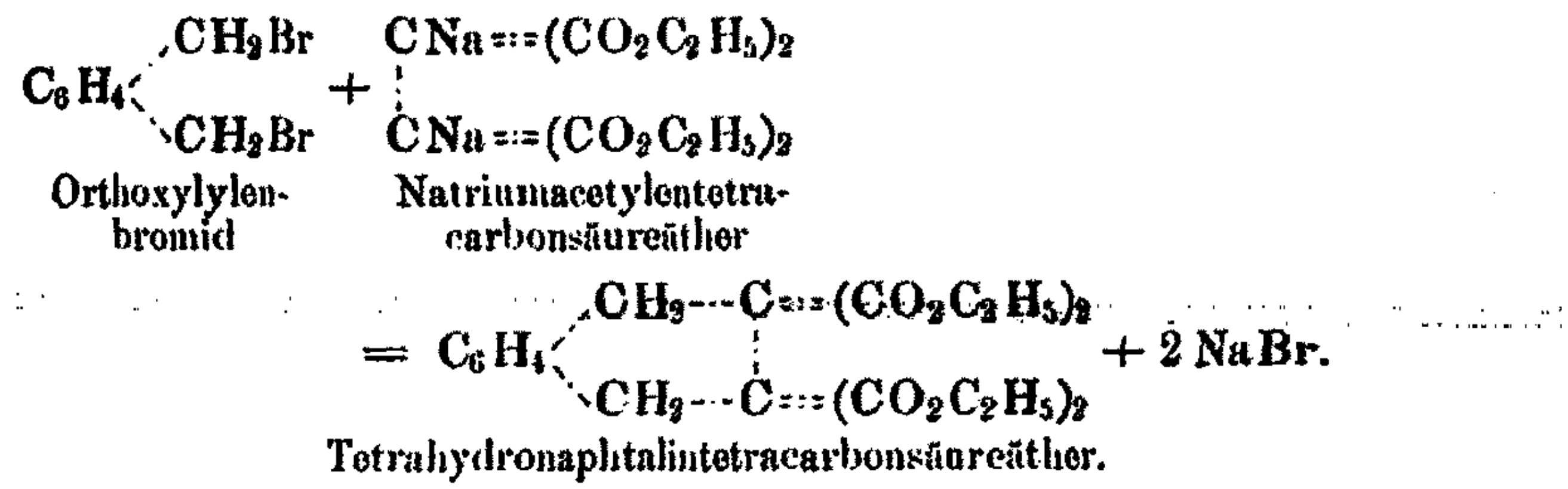
Das Anhydrid ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem langsam unter Bildung der Säure löslich. Schneller erfolgt die Lösung in heisser Natronlauge.

Säuren scheiden aus einer nicht zu verdünnten Lösung des Natronsalzes die Tetrahydronaphtalindicarbonsäure in Form eines weissen, aus rautenförmigen Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Dieselbe ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in warmem Aether und sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton löslich. Sie schmilzt bei 199° und geht dabei in das Anhydrid über, da die nach dem Abkühlen erstarrte Masse den Schmelzpunkt des letzteren — 184° — zeigt. Das Silbersalz ist ein anfangs amorpher, später körnig krystallinisch werdender, weisser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}Ag_2O_4$ besitzt:

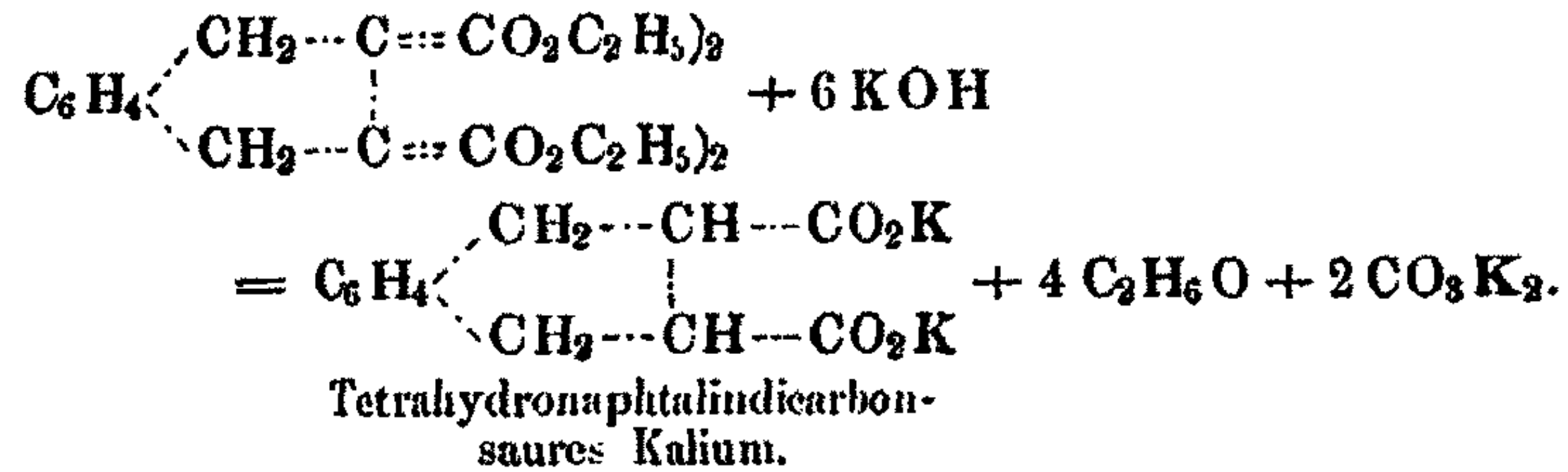
	Berechnet	Gefunden
C	33.4	33.3 pCt.
H	2.3	2.2 >
Ag	49.8	49.6 >

Erhitzt man das Silbersalz in einem Reagenrohr, so destillirt ohne Verkohlunq ein Gemenge von Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid und Naphtalin über. Leitet man die Dämpfe des Anhydrides durch ein glühendes Rohr, so entstehen reichliche Mengen von Naphtalin, welches durch seinen Schmelzpunkt 79°, den Geruch, und die Bildung der charakteristischen Pikrinsäureverbindung identificirt wurde.

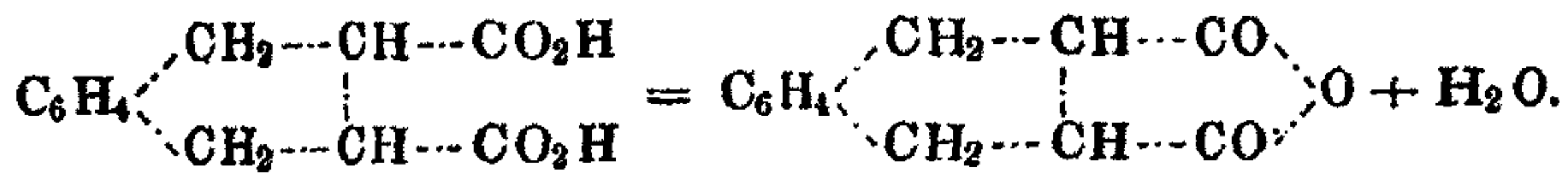
Die eben beschriebene Ueberführung des Orthoxylols in Naphtalin lässt sich folgendermaassen in Formeln kleiden:



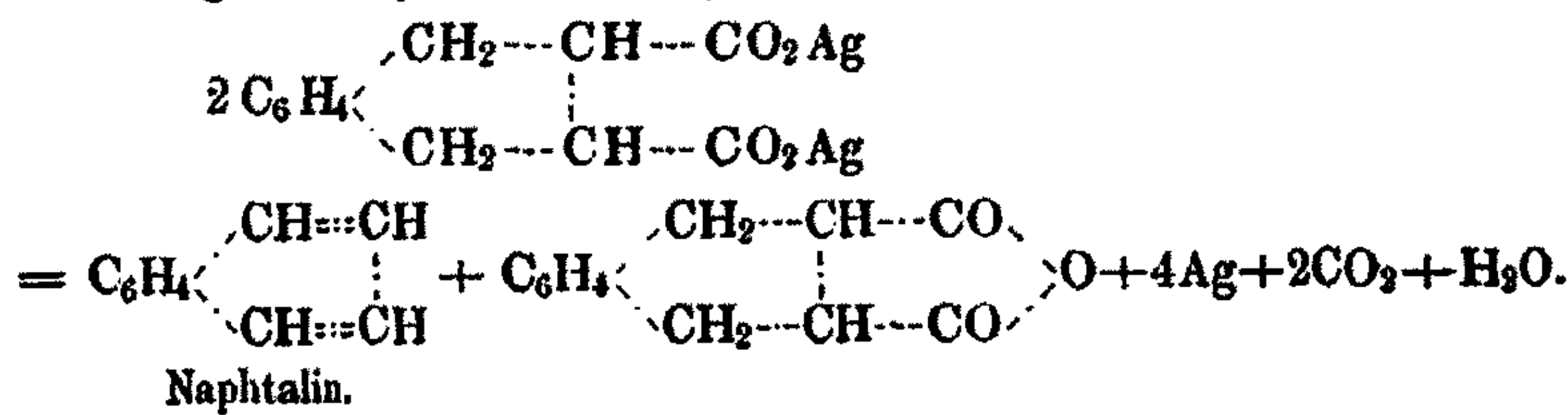
Bei der Verseifung des Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäthers werden zwei Moleküle Kohlensäure abgespalten, ebenso wie der Acetylentetracarbonsäureäther dabei Bernsteinsäure liefert:



Erhitzt man die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure, so wird unter Anhydridbildung Wasser abgespalten, zugleich findet aber auch eine Kohlensäureentwicklung statt, die wahrscheinlich der Zersetzung einer gewissen Menge unverändert gebliebener Tetracarbonsäure zuzuschreiben ist.



Das Silbersalz zerfällt endlich wahrscheinlich nach folgender Gleichung in Anhydrid und Naphtalin:

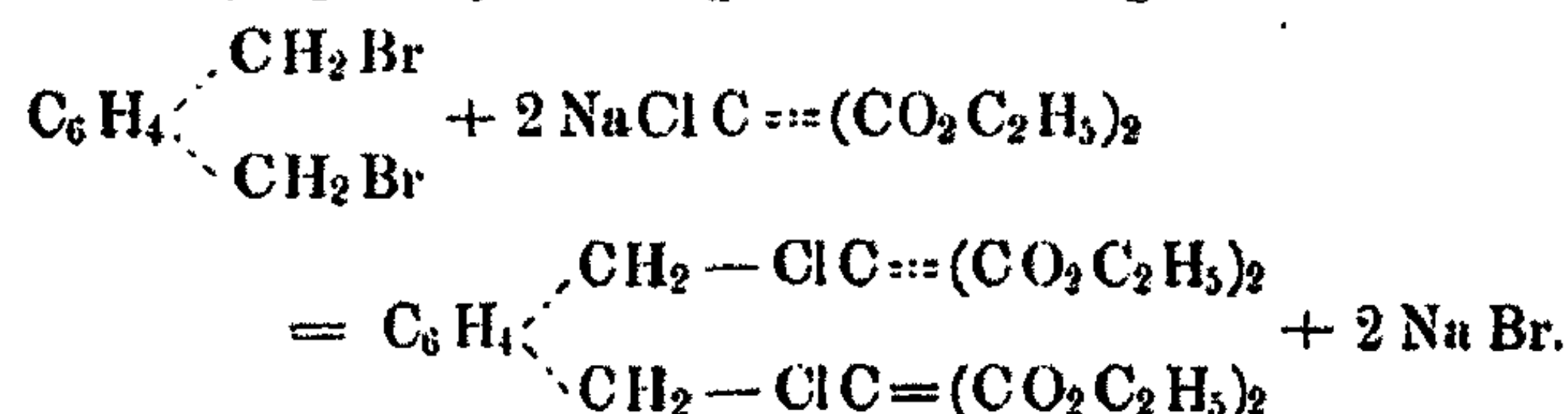


Der zu dieser Synthese angewendete Acetylentetracarbonsäureäther entsteht aus zwei Molekülen Malonsäureäther durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff. Man muss daher auch zu demselben Ziele gelangen können, wenn man mit dem Orthoxylylenbromid zwei Moleküle Malonsäureäther verbindet, und erst nachher durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome den Schluss des Ringes bewerkstelligt. Diese Operation gelingt zwar nicht direkt, weil bei der Einwirkung eines Moleküls Orthoxylylenbromid auf zwei Moleküle Mononatriummalonsäureäther ein Natriumatom wandert und Veranlassung zur Bildung von Hydrindonaphtendicarbonsäureäther giebt, wohl aber durch folgenden Kunstgriff.

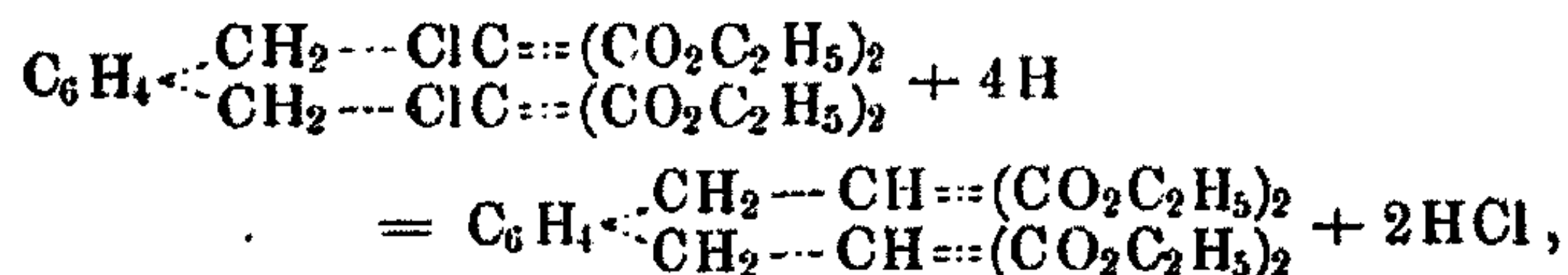
Lässt man ein Molekül Orthoxylylenbromid auf zwei Moleküle Natriumchlormalonsäureäther in alkoholischer Lösung eine Stunde bei Wasserbadtemperatur einwirken, so bildet sich unter reichlicher Bromnatriumabscheidung Orthoxylylendichlordimalonsäureäther, welcher im gereinigten Zustande ein dickes, nach einiger Zeit zu grossen, farblosen Krystallen erstarrendes Oel bildet.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.49	13.9 pCt.

Dieser Vorgang entspricht folgender Gleichung:

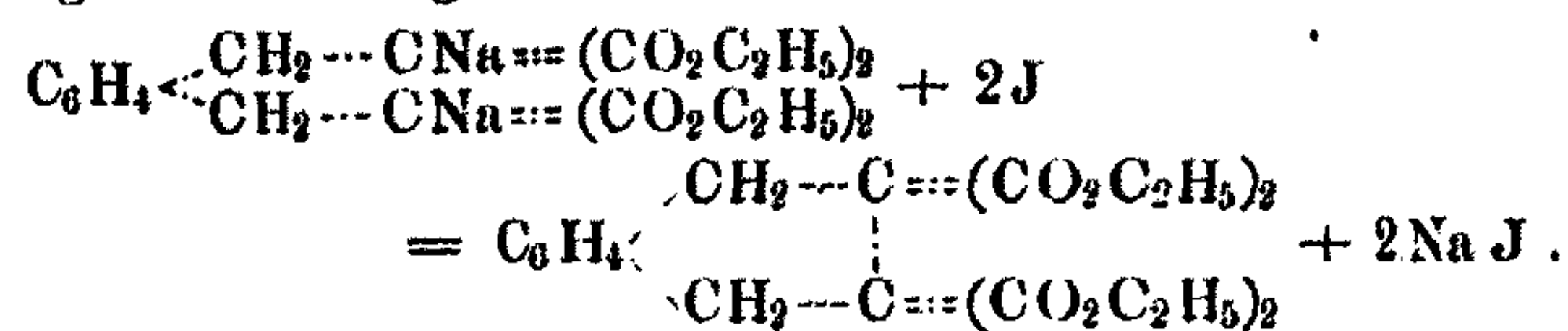


Behandelt man nun diesen gechlorten Aether in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so werden die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält den Orthoxylylendimalonsäureäther:



welcher in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Aether versetzt eine als schwerer, weisser Niederschlag zu Boden fallende Natriumverbindung liefert. Diese letztere giebt beim Behandeln mit einer ätherischen Jodlösung den oben erwähnten Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther, welcher beim Verseifen die bei 199° schmelzende Tetrahydronaphtalindicarbonsäure entstehen liess, leicht durch die Krystallform und den bei 184° liegenden Schmelzpunkt des Anhydrids identificirbar.

Folgende Gleichung drückt die Schlussreaktion aus:



Die Zusammensetzung des Orthoxylylendimalonsäureäthers ist bis jetzt noch nicht durch die Analyse festgestellt worden, er soll aber noch einer genauen Untersuchung unterworfen werden, weil zu hoffen ist, dass man durch die Einwirkung von Aethylenbromid und ähnlichen Körpern auf die Natriumverbindung desselben zu Abkömmlingen ringförmiger Kohlenwasserstoffe gelangen wird, welche acht und mehr Glieder zählen.

Wir sind mit der Ausarbeitung dieses Kapitels nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt und werden demnächst über die erhaltenen Resultate weiter berichten. Hrn. Homolka, welcher uns auch bei dieser Arbeit auf das freundlichste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

121. Eug. Bamberger: Ueber Reten (I).

(Eingegangen am 29. Februar.)

In den nachfolgenden Mittheilungen fasse ich die thatsächlichen Resultate einer Untersuchung über das Reten in gedrängter Form zusammen, indem ich die Darstellung des experimentellen Details einer späteren Abhandlung vorbehalte. Das aus schwedischem Holztheer, und zwar aus den als »Theertalg« bezeichneten Fraktionen gewonnenen Rohmaterial verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Baeyer und des Hrn. Dr. Ekstrand; beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Retistenchinon (Dioxyretisten).

Wahlforss¹⁾ stellte zuerst fest, dass das Reten, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in einen orangeroth gefärbten Körper von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ verwandelt werde, welcher sich von einem 2 Kohlenstoffatome weniger als das Reten enthaltenden Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, dem »Retisten«, ableite. Er nannte den Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ »Dioxyretisten« und reducirte ihn durch glühenden

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 74.

Zinkstaub zu seinem Stammkohlenwasserstoff, $C_{16}H_{14}$, dem Retisten. Die Analyse eines Bromsubstituts, $C_{16}H_{13}BrO_2$, veranlasste ihn, das durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ ausgedrückte Molekulargewicht als das richtige zu betrachten. Ekstrand¹⁾ verbesserte die Darstellungsmethode des Dioxyretistens, stellte ein Bromderivat, $C_{40}H_{31}Br_4O_5$, dar und erhielt durch Einwirkung von rothglühendem Baryumhydrat zwei Körper von den Formeln $C_{22}H_{22}O$ und $C_{21}H_{24}$. Durch den complexen Verlauf dieser Zersetzungserscheinungen, ferner durch die Thatsache, dass durch glühenden Zinkstaub aus dem Dioxyretisten nicht, wie Wahlforss angiebt, Retisten, $C_{16}H_{14}$, sondern Reten und ein anderer Kohlenwasserstoff gebildet wird, den er für Dibenzyl hält²⁾, wurde Ekstrand veranlasst, dem Dioxyretisten ein höheres Molekulargewicht als das durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ ausgedrückte zuzuschreiben.

Ich controlirte zunächst die Formel des Dioxyretistens, da sie in ungewöhnlicher Beziehung zu der des Retens steht, und muss sie auf Grund mehrerer sorgfältig ausgeführter Analysen bestätigen. Dann untersuchte ich das Verhalten gegen wässrige Alkalien. Wahlforss giebt an, dass Dioxyretisten sich nicht in Natronlauge auflöse, Ekstrand, dass er durch concentrirte Kalilauge beim Erwärmen in ein grünes Harz verwandelt werde. Beide Angaben sind nicht ganz correct; bei längerem Kochen löst es sich langsam in den wässrigen Lösungen der Alkalien auf, indem der grösste Theil verharzt, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösungen sind. Beim Ansäuern scheidet sich eine äusserst unbeständige Säure von der Formel $C_{16}H_{16}O_3$ aus. Auch Ekstrand hat eine derartig zusammengesetzte Säure erhalten, und zwar bei der Oxydation des Retens mittelst Chromsäure und Eisessig, doch beweisen die durchaus verschiedenen Eigenschaften der beiden, dass an Identität nicht zu denken ist.

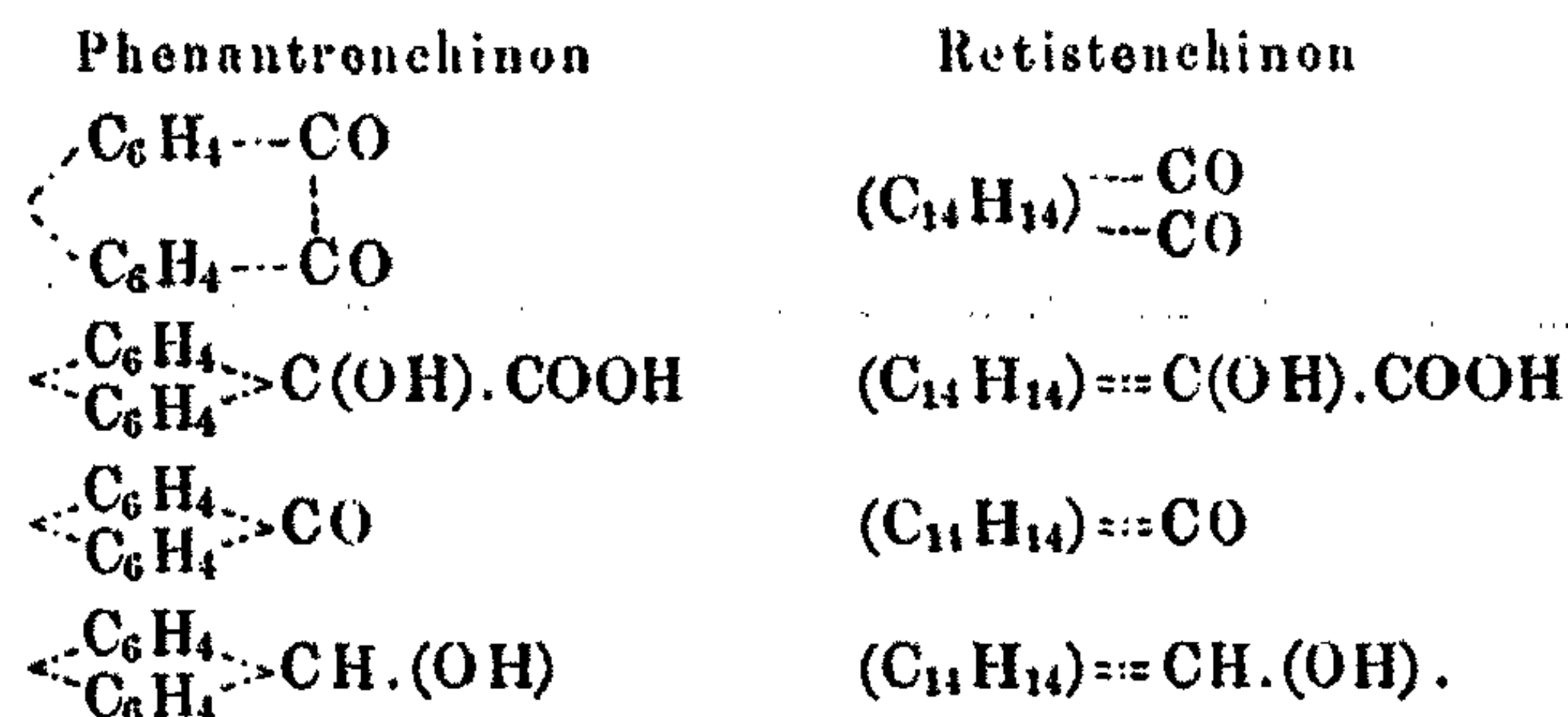
Bei der Oxydation in saurer Lösung geht die Säure $C_{16}H_{16}O_3$ in einen neutralen, schwefelgelben Körper von der Formel $C_{15}H_{14}O$ über. Reducirt man diesen mit Zink und Salzsäure, so nimmt er 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in ein farbloses Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O$.

Die Reihenfolge aller dieser Körper und ihre genetischen Beziehungen entsprechen nun genau den Derivaten des Phenantrenchinons. Wie dieses beim Kochen mit Alkalien durch Aufnahme der Elemente des Wassers in die farblose Diphenylglycolsäure, diese durch Oxydation in das gelbe Diphenylketon und letzteres durch Reduktion in den farblosen Fluorenalkohol übergeht, so leiten sich in genau

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 75 u. s. w.

²⁾ Die Aufklärung dieser Erscheinungen hoffe ich später geben zu können.

analoger Weise die oben beschriebenen Körper $C_{16}H_{16}O_3$, $C_{15}H_{14}O$, $C_{15}H_{16}O$ vom Dioxyretisten ab. Wir sind daher berechtigt, in diesem gerade wie im Phenantrenchinon die Existenz zweier unter einander verbundenen Ketongruppen anzunehmen. Um dieser Auffassung auch in der Nomenklatur Ausdruck zu geben, bezeichne ich das Dioxyretisten als »Retistenchinon«, die Säure $C_{16}H_{16}O_3$ als »Retistenglycolsäure«, den Körper $C_{15}H_{14}O$ als »Retistenketon« und sein Reduktionsprodukt, $C_{15}H_{16}O$, als »Retistenfluorenalkohol«. Eine tabellarische Nebeneinanderstellung möge die Analogie noch deutlicher hervorheben:



Die Ausdehnung des Analogienachweises auf weitere Derivate (z. B. die dem Fluoren und der Phenylbenzoesäure entsprechenden Körper) scheiterte bisher nur an dem Mangel an Material.

Die Anwesenheit der zwei Ketongruppen wurde schliesslich noch durch das Verhalten gegen Hydroxylamin nachgewiesen, welches leicht die zwei Sauerstoffatome des Retistenchinons gegen Oximidgruppen austauscht und ein in prächtigen, goldgelben Nadelchen krystallisirendes Ketoxim von der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ erzeugt.

Die eben entwickelte Auffassung des Dioxyretistens als eines Chinons steht auch mit der von Ekstrand beschriebenen Einwirkung von Zinkstaub und Kalilauge im Einklang, welche eine hydrochinonartige, autoxydable Verbindung erzeugen, welche in Alkalien löslich ist.

Zum Schluss sei einer ebenso empfindlichen wie charakteristischen Reaktion des Retistenchinons gedacht. Löst man dasselbe in Alkohol und giebt eine Spur farbloses, alkoholisches Kali hinzu, so tritt augenblicklich dunkel blutrothe Färbung auf, welche beim Schütteln mit Luft momentan verschwindet; lässt man nun wenige Augenblicke stehen oder — besser noch — erwärmt man, ohne der Luft Zutritt zu gestatten, so tritt die frühere Blutfarbe wieder auf, welche bei abermaligem Schütteln mit Luft wieder verschwindet, um beim Stehenlassen oder Erwärmen augenblicklich zurückzukehren. Je öfter man dies zwischen Oxydation und Reduktion wechselnde Farbenspiel wiederholt, desto undeutlicher wird es; schliesslich tritt die Rothfärbung

beim Erwärmen überhaupt nicht mehr ein; sie erscheint aber sogleich wieder bei Zusatz einer neuen Menge alkoholischen Kalis.

Nachdem im Vorhergehenden festgestellt ist, dass das Retisten-
 chinon die Formel $(C_{14}H_{14}) \begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$ besitzt, bleibt noch die Frage zu

beantworten, in welche nähere Bestandtheile der mit den zwei Keton-
 gruppen $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$ verbundene Atomcomplex $(C_{14}H_{14})^{II}$ aufzulösen ist.

Vorgreifend will ich schon jetzt bemerken, dass man durch Abbau des Chinonmoleküls zu Derivaten eines Kohlenwasserstoffes, C_9H_8 , gelangt; ob dieser identisch oder isomer mit dem Indonaphten, C_9H_8 , ist, von welchem die Hrn. Baeyer und Perkin¹⁾ in jüngster Zeit einige Abkömmlinge auf synthetischem Wege dargestellt haben, sollen weitere Versuche lehren, welche bereits in Angriff genommen sind.

122. Paul Friedländer und C. F. Göhring: Zur Kenntniss des Orthoamidobenzaldehyds.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. k. b. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ beschrieben wir einige Condensationsvorgänge, welche zur Bildung verschiedener Chinolinderivate aus Orthoamidobenzaldehyd und Ketonen oder Aldehyden führten. Als Ergänzung hierzu erlauben wir uns einige Beobachtungen über den Orthoamidobenzaldehyd selbst mitzutheilen, der bisher nur kurz und unvollständig charakterisirt ist.³⁾

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dient zweckmässig reiner Orthonitrobenzaldehyd, dessen Beschaffung nach der kürzlich beschriebenen Verbesserung⁴⁾ einer früher angegebenen Methode⁵⁾ keine Schwierigkeiten bietet.

Derselbe wird in kleinen Portionen (3 g) mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol (50 g) und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 123.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte XV, 2004. — P. Friedländer, diese Berichte XV, 2572.

⁴⁾ Alfred Einhorn, diese Berichte XVII, 119.

⁵⁾ P. Friedländer und R. Henriques, diese Berichte XIV, 2801.

bade bei 90—100° digerirt und der gebildete Amidoaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem wässrigen Destillat scheiden sich beim Abkühlen auf 0° circa 30 pCt. des Aldehyds in glänzenden weissen Blättchen aus, der Rest wird der Lösung nach Zusatz von Kochsalz durch Aether entzogen. Die physikalischen Eigenschaften des so dargestellten Aldehyds sind bereits früher beschrieben (l. c.).

Acetylorthoamidobenzaldehyd bildet sich bei gelindem Erwärmen des Amidoaldehyds mit (salzsäurefreiem) Essigsäureanhydrid. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 70—71° und wird beim Kochen mit Natronlauge verseift.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$		Gefunden	
C	66.25	66.3	66.2 pCt.
H	5.52	5.5	5.56 »

Während der Amidobenzaldehyd gegen Alkalien eine bemerkenswerthe Beständigkeit zeigt und z. B. mit concentrirter Natronlauge oder Ammoniak ohne Zersetzung erwärmt werden kann, führen ihn geringe Mengen von Mineralsäuren schon in der Kälte in complicirte Condensationsprodukte über (l. c.). Ein genaueres Studium dieses Vorgangs ergab folgende Resultate:

Orthoamidobenzaldehyd löst sich in überschüssiger concentrirter Salzsäure in der Kälte zu einer schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit, welche das normale salzsaure Salz des Aldehyds zu enthalten scheint, $C_7H_7NO \cdot HCl$. Giesst man die Lösung in überschüssiges Ammoniak, so scheidet sich der Aldehyd unverändert wieder aus; auf Zusatz von Platinchlorid erhält man ein in grossen gelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das sich aus verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, beim Trocknen bei 105° nichts an Gewicht verliert und nach der Formel $(C_7H_7NOHCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.80	29.73 pCt.

Von Wasser wird dasselbe unter Abscheidung eines amorphen gelben Pulvers zersetzt.

Versucht man aus der salzsauren Lösung des Aldehyds das salzsaure Salz durch Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum in der Kälte zu isoliren, so färbt sich dieselbe immer dunkler; man erhält schliesslich einen dunkelrothen Syrup, aus dem sich bei längerem Stehen dicke ziegelrothe Prismen abscheiden. Dieselben stellen das salzsaure Salz eines Condensationsproduktes dar und ergaben auf porösen Thonplatten im Vacuum getrocknet folgenden Chlorgehalt:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl$		Gefunden
Cl	13.66	13.56 pCt.

Von Wasser wird die Verbindung vollständig zersetzt.

Den diesem Salze zu Grunde liegenden schwach basischen Körper erhält man auf folgende Weise:

Versetzt man eine wässrige concentrirte kalte Auflösung von Amidobenzaldehyd mit wenig Salzsäure, so färbt sie sich schnell roth und scheidet nach einiger Zeit gelbliche amorphe Flocken aus, während die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt. Bei gleicher Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Lösung des Amidoaldehyds viel schneller und scheidet denselben Körper ab, welcher durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser von hartnäckig anhaftender Schwefelsäure befreit wird. Bei vorsichtiger Behandlung mit Chloroform und Alkohol lässt sich die Verbindung in kleinen, fast farblosen Täfelchen krystallisirt erhalten, welche bei raschem Erhitzen bei 188 bis 189° schmelzen, bei langsamem Erhitzen sich schon vorher zu einem amorphen Harz zersetzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	75.0	74.6 pCt.
H	5.2	5.2 »

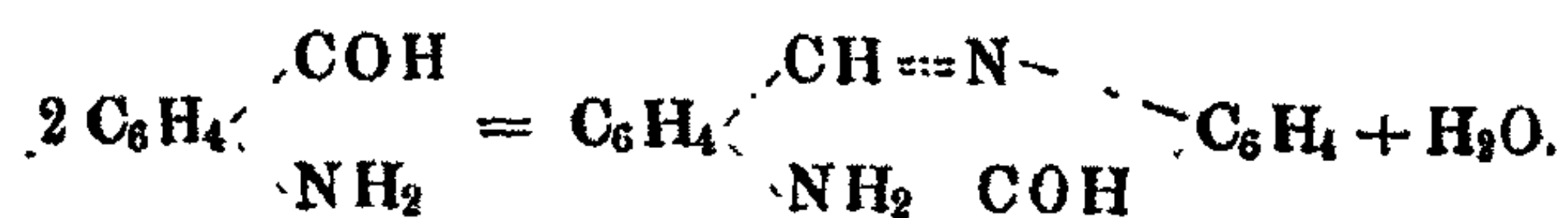
Verbrennungen des amorphen Rohproductes ergaben nur annähernd (auf 1—1.5 pCt. Kohlenstoff) stimmende Zahlen. Die Verbindung besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in Säuren und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Sie ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In concentrirter Salzsäure löst sie sich fast farblos, indem hierbei Amidoaldehyd regenerirt wird. Die gleiche Spaltung erleidet sie zum Theil beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Beim Eingiessen der heissen Lösung in überschüssiges Ammoniak wird der ursprüngliche, flüchtige Amidobenzaldehyd zurückerhalten.

Lässt man eine wässrige Lösung des Amidoaldehyds mit wenig Salzsäure so lange stehen, bis sie sich intensiv roth gefärbt hat, und fällt in diesem Stadium mit Platinchlorid, so erhält man rothe, amorphe Flocken eines Platinsalzes, das sich in heisser, verdünnter Salzsäure löst und sich daraus in rothen, kugeligen Aggregaten abscheidet. Das Salz konnte jedoch nicht krystallisirt erhalten werden und gab auch bei der Analyse nur sehr angenähert stimmende Zahlen. (Gefunden Pt 20.2, 20.4, 20.8, 20.3 pCt., berechnet für $(C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$ 22.5 pCt.)

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass Orthoamidobenzaldehyd durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht in ein Condensationsprodukt übergeführt wird, das aus zwei Molekülen unter Austritt eines Moleküls Wasser entsteht und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$ besitzt. Ein analoges Verhalten scheint nach den Versuchen von

O. Fischer¹⁾, von Tiemann und Ludwig²⁾, von Gabriel³⁾, von Gabriel und Herzberg⁴⁾ auch den isomeren Para- und Metaamidobenzaldehyden zuzukommen. Wir bemerken hierzu, dass man bei der Reduktion von Metanitrobenzaldehyd mit frisch gefälltem Eisenoxydul und nachheriger Destillation mit Wasserdampf den uncondensirten Metaamidobenzaldehyd als gelbes, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhält, das mit Wasserdämpfen sehr viel schwieriger flüchtig ist und sehr viel leichter in ein amorphes Condensationsprodukt übergeht, als die Orthoverbindung.

Die schwach basischen Eigenschaften des Condensationsprodukts, sowie die Rückverwandlung in den einfachen Aldehyd bei Einwirkung von concentrirten Säuren lassen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass bei diesem Vorgang eine Vereinigung einer Aldehyd- mit einer Amidgruppe eines zweiten Moleküls nach Art der Bildung des Benzylidenanilins⁵⁾ unter Wasseraustritt erfolgt, so dass die Formel der Verbindung etwa in folgender Weise zu schreiben wäre:



Im zweiten Hefte dieses Jahrgangs dieser Berichte, S. 235, beschreibt L. Rügheimer einige Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, durch Einwirkung von Anilin auf Malonsäure zu Derivaten des Chinolins zu gelangen. Wir haben die gleiche Verbindung auf Orthoamidobenzaldehyd reagiren lassen und hierbei folgende Resultate erhalten:

β -Carbostyrlcarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$.

Erhitzt man eine Mischung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig überschüssiger Malonsäure (Malonsäureäther ist ohne Einwirkung) auf 120° , so färbt sich die anfangs dunkelrothe Masse hellgelb und erstarrt krystallinisch; man löst das Reaktionsprodukt in heisser Sodalösung und reinigt die daraus gefällte Säure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$		Gefunden
C	63.5	63.5 pCt.
H	3.7	3.8 "

¹⁾ D. R.-P. 16710. Diese Berichte XV, 100.

²⁾ Diese Berichte XV, 2044.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1997.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2000.

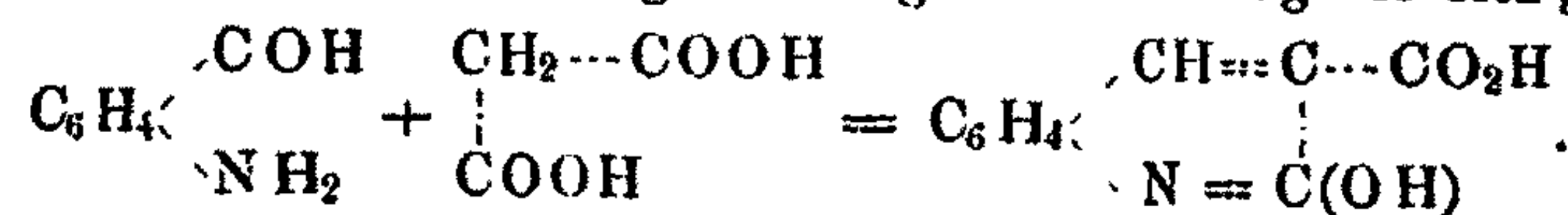
⁵⁾ Laurent-Gerhardt, J. 1850, 488.

Die Verbindung löst sich sehr schwer in Aether und andern gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in heissem Wasser, etwas leichter in kochendem Eisessig und in Alkohol, aus dem sie in breiten Nadeln oder langen Spiessen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt über 320°.

Aus der neutralen Lösung des leicht löslichen Ammoniaksalzes fällt Chlorbaryum ein schwer lösliches, in kleinen, weissen Nadelchen krystallisirendes Barytsalz, $C_{10}H_5NO_3Ba$, (gefunden Ba 26.7, berechnet 26.33 pCt.), Silbernitrat ein unlösliches, gelatinöses Silbersalz, das beim trockenen Erhitzen im Kohlensäurestrom ein Sublimat von Carbo-*styryl* liefert. Das Kupfersalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in blassgrünen Nadelchen. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit etwas überschüssigem Ammoniak und Silbernitrat, so krystallisirt beim Eindampfen in gelblichen Nadelchen ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_3Ag_2$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	56.4	56.19 pCt.

Dieses Verhalten charakterisirt die Verbindung als Carbo-*styryl*-carbonsäure, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:



Die Säure, die man ihrer Constitution zufolge als die Salicylsäure des Chinolins betrachten kann, färbt sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braunroth. Sie ist isomer mit der von Königs¹⁾ beschriebenen Oxycinchoninsäure (γ -Carbo-*styryl*carbonsäure), mit der sie in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit besitzt. Wie diese wird sie durch Phosphorpentachlorid bei 140° in die entsprechende α -Chlor- β -chinolincarbonsäure²⁾ übergeführt, die aus heisser, alkalischer Lösung auf Zusatz einer Säure in langen, weissen Nadeln ausfällt. Sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich dabei zum Theil in Kohlensäure und Chlorchinolin. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_5Cl \cdot NO_2$	Gefunden
Cl	17.1	16.76 pCt.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wird das Chlor durch Aethoxyl ersetzt. Die entstehende α -Aethoxyl- β -Chinolin-carbonsäure besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird daraus durch essigsaures Natron in weissen Nadelchen wieder ausgefällt. Sie schmilzt bei 133° (die isomere γ -Verbindung bei 146°, zersetzt sich bei schnellem Erhitzen in Aethylcarbo-*styryl* und Kohlensäure, bei langsamem Erhitzen auf

¹⁾ Diese Berichte XII, 98.

²⁾ Königs und Körner, diese Berichte XVI, 2152.

180—200° dagegen in einen hoch schmelzenden Körper, der sich nicht in Natronlauge löst, bei längerem Kochen aber in Carboäthylcarbon-säure übergeht. Derselbe stellt vermuthlich ein inneres Anhydrid dieser Säure dar.

Die charakteristische Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im α -Chlorchinolin¹⁾ findet sich daher auch bei diesem Derivat unverändert wieder vor.

128. G. Schultz: Zur Kenntnis der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Im Anschluss an die Arbeiten von P. Griess²⁾ und R. Nietzki³⁾, welche kürzlich in diesen Berichten veröffentlicht wurden, möchte ich noch einige schon vor längerer Zeit von mir gemachte Beobachtungen über Azofarbstoffe mittheilen.

Wie S. Pfaff gefunden hat, tritt die sogenannte α -Monosulfosäure des β -Naphthols zum Unterschiede von der von Schäffer entdeckten aus β -Naphthol erhaltenen isomeren Verbindung unter den gewöhnlichen Bedingungen d. h. in verdünnten Lösungen mit Diazoxylol nicht zu einem Azofarbstoff zusammen, während sie sich mit anderen Diazoverbindungen z. B. mit Diazoazobenzolmonosulfosäure unter denselben Bedingungen verbindet. Ich habe aber beobachtet, dass man die Vereinigung der beiden Verbindungen doch erreichen kann, wenn man mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet. Die so erhaltene Xylol-azo- β -naphtholsulfosäure bildet rothe Nadeln, die sich, wie die isomere Verbindung, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflösen. Die Färbung, welche der Farbstoff der Wolle ertheilt, ist etwas gelber als die mit dem isomeren Farbstoff aus der Säure von Schäffer erzielte Nuance.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen diejenige β -Naphtholdisulfosäure, deren Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist (sogenannte Disulfosäure R), zeigt das aus Benzidin entstehende Tetrazodiphenyl.

Wird 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. der erwähnten β -Naphtholdisulfosäure zusammen gebracht, so entsteht ein rother Farbstoff, der sich durch Kochsalz

¹⁾ P. Friedländer und A. Ostermaier, diese Berichte XV, 332.
P. Friedländer und A. Weinberg, diese Berichte XV, 2679.

²⁾ Diese Berichte XVII, 341.

³⁾ Diese Berichte XVII, 344.

vollständig aus seinen Lösungen abscheiden lässt. Im Filtrat ist weder β -Naphtholdisulfosäure noch Tetrazodiphenyl nachweisbar. Der rothe Farbstoff giebt beim Erwärmen keine blaue Substanz. Lässt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl auf eine kalte verdünnte alkalische Lösung von 2 Mol. obiger β -Naphtholdisulfosäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein rother Farbstoff, der sich mit Kochsalz aussalzen lässt. Das Filtrat enthält sodann 1 Mol. unveränderte β -Naphtholdisulfosäure.

Erwärmt man jedoch die aus 1 Mol. der Diazoverbindung und 2 Mol. der Sulfosäure erhaltene Lösung, so entsteht ein blauer Körper, der auf Zusatz von Kochsalz ausfällt. Nach dem Abfiltriren lässt sich dann in dem Filtrat keine β -Naphtholdisulfosäure mehr nachweisen.

Der Rückstand löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe. Wird die so gewonnene Lösung zur Trockne gedampft, so erhält man eine bronzeglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Durch Alkalien wird die Lösung roth gefärbt; fügt man jetzt Salzsäure hinzu, so fällt ein violetter Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen wieder blau färbt.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, den Körper in krystallinischem Zustande zu erhalten und analysiren zu können. Die mit demselben angestellten Reaktionen rufen jedoch den Eindruck hervor, als wenn man es nicht mit einem gewöhnlichen Azofarbstoff, sondern mit dem Condensationsprodukt eines solchen Farbstoffs zu thun hat.

Ganz ähnlich wie das Benzidin verhalten sich einige andere Diparaamine der Diphenylreihe; sie liefern mit der β -Naphtholdisulfosäure R Azoverbindungen, deren Lösungen violett oder blau gefärbt sind. Derartige Substanzen konnten aus Diamidofluoren, Diamidodiphenylketon, Diamidodiphensäure und Diäthoxyldiamidodiphenyl dargestellt werden. Dass die blaue Färbung nicht etwa durch den Diphenylrest verursacht wird, lässt sich dadurch beweisen, dass die Diazoverbindungen des *o*-Amidodiphenyls, *p*-Amido-*p*-bromdiphenyls oder *p*-Amido-*p*-nitrodiphenyls mit derselben β -Naphtholdisulfosäure rothe Farbstoffe liefern. Uebrigens verhält sich *p*-Phenylendiamin sehr ähnlich den anderen genannten Paradiaminen.

Ersetzt man die β -Naphtholdisulfosäure R durch die isomere β -Naphtholdisulfosäure G oder eine der beiden β -Naphtholmonosulfosäuren, so entstehen nur rothe Farbstoffe.

Die Bildung der violetten und blauen Substanzen ist daher einerseits auf die Constitution der Paradiamine, andererseits auf die der β -Naphtholdisulfosäure R zurückzuführen.

Berlin, den 29. Februar 1884.

124. G. Schultz: Ueber die molekulare Umlagerung von
Hydrazoverbindungen.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Zur Ergänzung der vor einiger Zeit von mir gemachten Angaben ¹⁾ über die Ueberführung von Azoverbindungen, resp. Hydrazoverbindungen, durch molekulare Umlagerung in Diphenylbasen lasse ich hiermit ausführlichere Mittheilungen folgen.

Verhalten des Acetylamidoazobenzols gegen
Reduktionsmittel.

Während das Amidoazobenzol durch Schwefelammonium leicht in Anilin und *p*-Phenylendiamin gespalten wird, gelingt es, aus dem Acetylamidoazobenzol eine Hydrazoverbindung darzustellen.

Das Acetylamidoazobenzol: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidoazobenzol, das sich unter starker Erwärmung darin auflöst, dargestellt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt als eine gelbe, seidenglänzende, strahlige Masse ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 141°.

0.2591 g Substanz gaben 0.6638 CO₂ und 0.1284 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	70.29	70.20 pCt.
H	5.43	5.53 »

Leitet man in die alkoholische und mit Ammoniak versetzte Lösung von Acetylamidoazobenzol Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so wird die gelbe Lösung vollständig entfärbt und man erhält auf Zusatz von Wasser eine weisse, krystallinische Masse, die, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schwach gelblich gefärbte, glänzende Blättchen darstellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 146°, wobei gleichzeitig die Substanz sich zersetzt.

Analyse und chemisches Verhalten des Körpers lassen ihn als eine Hydrazoverbindung erkennen.

0.2067 g Substanz gaben 0.5298 CO₂ und 0.1195 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69.71	69.85 pCt.
H	6.22	6.43 »

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich; sie giebt beim Stehen ihrer Lösung an der Luft die beiden Wasserstoffatome ab und verwandelt sich allmählich in die Azoverbindung.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1539.

Concentrirte Salzsäure erzeugt einen blauen Körper.

Durch Zinnchlorür wird die Verbindung, unter Verlust des Essigsäurerestes, wie Amidazobenzol zersetzt, indem sich Anilin und *p*-Phenylendiamin bilden.

Base aus *p*-Dichlorazobenzol.

Wird das *p*-Dichlorazoxybenzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so geht dasselbe zum grössten Theil in *p*-Dichlorazobenzol über. Daneben entstehen nur Spuren eines gechlorten Oxyazobenzols. Das *p*-Dichlorazobenzol nimmt, mit Zinnchlorür in der Kälte behandelt, Wasserstoff auf und lagert sich in eine Diphenylbase um.

Zu dieser Umwandlung wird die Verbindung unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Alkohol und Zinnchlorür übergossen. Nach mehrtägigem Stehen geht der sonst in Alkohol schwer lösliche Körper in Lösung. Eine herausgenommene Probe giebt auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag.

Man fällt das Zinn mit Natroulauge, wobei zugleich die entstandene und in Alkohol sehr leicht lösliche Base in Freiheit gesetzt wird, filtrirt vom Niederschlag ab, dampft das Filtrat, welches den basischen Körper in Lösung hält, ein und nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf.

Dadurch wird die Base gelöst und von Verunreinigungen, die aus schwarzen Harzen bestehen, getrennt. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Base in Form schmutzig grüner Flocken gefällt. Man behandelt abermals mit Schwefelsäure und erhält das schwefelsaure Salz, das sich aus der rothgefärbten Lösung in Blättchen abscheidet. Der rothe Farbstoff, der den Krystallen anhaftet, wird durch heissen Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist, gewaschen. In reinem Wasser ist es sehr schwer, in saurem dagegen etwas leichter löslich.

0.2248 g des getrockneten Salzes gaben 0.0961 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
SO ₃	14.63	14.59 pCt.

Die Base fällt aus den Lösungen des reinen Salzes in Form eines flockigen, schwach violett gefärbten Niederschlages aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 60°.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Base mit violetter Farbe löslich, mit Eisenchlorid entsteht eine blutrothe, mit Chlorkalk eine gelbe Färbung.

Base aus *m*-Dichlorazobenzol.

Während *p*-Dichlorazoxybenzol beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure neben viel Azoverbindung nur Spuren eines Oxyazokörpers liefert, findet bei *m*-Dichlorazoxybenzol gerade das Entgegen-

gesetzte statt, indem hier neben verschwindend wenig *m*-Dichlorazobenzol fast ausschliesslich ein brauner Azofarbstoff, *m*-Dichloroxyazobenzol, entsteht.

m-Dichlorazobenzol geht beim Behandeln mit Zinnchlorür schon in der Kälte glatt in das Dichlordiamidodiphenyl vom Schmelzpunkt 163° über. Laubenheimer¹⁾ erhielt diese Base aus der Hydrazoverbindung beim Kochen mit Salzsäure.

Metadichloroxyazobenzol, das in Natronlauge sehr leicht löslich ist, stellt als Rohprodukt einen schmutzigbraunen Niederschlag dar. Dieser, mit Barytwasser behandelt, löst sich darin unter Zurücklassung von Verunreinigungen auf. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, aufgekocht und der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt. Die Verbindung wird sodann in heissem Alkohol gelöst und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis die anfangs entstehende Trübung nicht mehr verschwindet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation wird der Körper gereinigt, der aus Alkohol in braunen Blättchen vom Schmelzpunkt 114—115° krystallisiert. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2Cl_2O$.

0.2664 g Substanz gaben 0.527 CO_2 und 0.0676 H_2O .

0.3041 g Substanz gaben 0.3214 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	54.05 pCt.
H	2.99	2.81 >
Cl	26.59	26.14 >

Base aus *p*-Dibromazobenzol.

Das *p*-Dibromazobenzol: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} [4] Br \\ [1] N \end{array} \right\} = N \left\{ \begin{array}{c} Br [4] \\ [1] \end{array} \right\} C_6H_4$, wird am einfachsten durch Erwärmen von *p*-Bromnitrobenzol mit Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung dargestellt.

Man erhält es so neben etwas Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol, von denen es sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol trennen lässt, in gelbbraunen bis goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205°.

Das *p*-Dibromazobenzol geht, wenn man es mit Alkohol, Zinnchlorür und Schwefelsäure übergiesst und mehrere Tage stehen lässt, in ein Dibromdiamidodiphenyl über. Daneben bilden sich beträchtliche Mengen von *p*-Bromanilin. Die beiden Basen lassen sich durch Wasserdampf trennen. Das so erhaltene Dibromdiamidodiphenyl, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, krystallisiert aus Alkohol in schwach röthlichen kleinen

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1628.

Schuppen vom Schmelzpunkt 108° (corr.). In absolutem Alkohol ist es leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren.

I. 0.2880 g Substanz gaben 0.0776 g H₂O und 0.4534 g CO₂.

II. 0.2494 g Substanz gaben 0.0711 g H₂O und 0.3890 g CO₂.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	42.93	42.53	42.11 pCt.
H	2.99	3.17	2.92 "

Lässt man auf die so erhaltene Base salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol einwirken, so entsteht der Hauptsache nach nicht, wie man erwarten könnte, ein Dibromdiphenyl, sondern eine Azimidoverbindung, C₁₂H₇N₃Br₂. Dieser Körper ist in Alkohol schwer löslich, leichter in kaltem Eisessig, sehr leicht in heissem. Aus letzterem krystallisirt er in glänzenden braunvioletten Nadeln, die bei 206° schmelzen und bei sehr vorsichtigem Erhitzen bei höherer Temperatur sublimiren. Erhitzt man schneller, so verpufft der Körper plötzlich unter Abscheidung von viel Kohle.

I. 0.3035 g Substanz gaben 0.0556 g H₂O und 0.4569 g CO₂.

II. 0.2638 g Substanz gaben 0.0477 g H₂O und 0.3973 g CO₂.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₇ N ₃ Br ₂
	I.	II.	
C	41.06	41.07	40.79 pCt.
H	2.03	2.01	1.98 "

Base aus Benzol-azo-*p*-toluol.

Das Benzol-azo-*p*-toluol: C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} [4] \text{CH}_3 \\ [1] \text{N} = \text{N} \end{array} \right\}$ N · C₆H₅, entsteht, wenn man in dem Amidobenzol-azo-*p*-toluol (aus *p*-Diazotoluol und Anilin) die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Zu diesem Zweck wurde das Amidobenzol-azo-*p*-toluol, C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} [4] \text{CH}_3 \text{NH}_2 [4] \\ [1] \text{N} = \text{N} [1] \end{array} \right\}$ C₆H₄, in Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol gegeben. Die Masse färbt sich intensiv roth, zugleich findet langsame Stickstoffentwicklung statt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wird langsam erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand nach Versetzen mit Wasser und Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Das übergelassene rothe Oel erstarrt theilweise. Durch Absaugen und Umkrystallisiren erhält man orangerothe Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (corr.), die in Alkohol sehr löslich sind.

0.1909 g Substanz gaben 0.1070 g H₂O und 0.5570 g CO₂.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	79.57		79.59 pCt.
H	6.23		6.12 "

Bei der Behandlung des Benzolazotoluols mit Zinnchlorür und Schwefelsäure entstanden neben einem bei 116° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Körper viel Anilin und *p*-Toluidin. Daneben wurden kleine Mengen einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Base beobachtet, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Tolidin aus *o*-Azotoluol.

Das aus *o*-Nitrotoluol, Zinkstaub und Natronlauge dargestellte *o*-Azotoluol krystallisirt aus Alkohol oder Aether in dunkelrothen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei 55° schmelzen.

0.2579 g Substanz gaben 0.7579 CO_2 und 0.1511 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.66	6.67

Hr. Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen, und theilte mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.2254 : 1 : 1.7077$$

$$\beta = 78^{\circ} 56'$$

Beobachtete Formen: oP (001), $4P \infty$ (401),
 $-P$ (111), $+P$ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

Dunkelrothbraun gefärbte Krystalle, tafelförmig nach der Basis.

Das daraus erhaltene *o*-Hydrazotoluol schmolz bei 146° .

0.2768 g Substanz gaben 0.8026 CO_2 und 0.1894 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	79.15 pCt.
H	7.54	7.91

Das Tolidin kann entweder nach Petrieff durch Erwärmen des *o*-Hydrazotoluols mit Salzsäure oder direkt aus dem *o*-Azotoluol durch Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung dargestellt werden.

0.2328 g Substanz gaben 0.6737 CO_2 und 0.1619 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	78.90 pCt.
H	7.54	7.68

Die Base scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze auf Zusatz von Alkali in Form perlmutterglänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 112° haben, ab. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Diese Angaben stimmen mit denen Petrieff's überein.

Aus 100 g *o*-Nitrotoluol erhält man etwa 35 g schwefelsaures *o*-Tolidin. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, noch schwerer in Alkohol. Das salzsaure Salz krystallisierte in rötlichen Blättchen, die, wenn rein, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Acetylverbindung ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig. Sie schmilzt bei 306° (corr. 315°) und sublimiert bei höherer Temperatur.

Wenn man nach der Einwirkung von Zinnchlorür auf Orthoazotoluol den Alkohol abdestilliert und den Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein braunes Oel ab. Dieses geht mit Wasserdampf leicht über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen gelblich gefärbten Masse, die beim Krystallisieren aus verdünntem Alkohol feine lange, bei 59° schmelzende Nadeln liefert. Diese Substanz enthält Stickstoff und ist vielleicht eine Art Carbazol.

Bei der Behandlung des Tolidins in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure entsteht der Hauptsache nach ein gelber, stickstoffhaltiger, in Alkohol schwer löslicher Körper, der aus Eisessig in goldgelben, bei 287° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

In den alkoholischen Mutterlaugen finden sich eine stickstofffreie, sauerstoffhaltige Verbindung und ein Kohlenwasserstoff. Die erstere ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisiert in schillernden, weissen Blättchen, die bei 156° schmelzen.

I. 0.1731 g Substanz gaben 0.1241 g H₂O und 0.5039 g CO₂.

II. 0.1027 g Substanz gaben 0.0743 g H₂O und 0.3007 g CO₂.

Gefunden

C	79.39	79.85 pCt.
H	7.97	8.04 »

Die Analysen stimmen gut auf die Formel:



indem sich hieraus folgende Zahlen berechnen: 80 pCt. Kohlenstoff und 8.15 pCt. Wasserstoff. Die Bildung dieses Diäthyltolyläthers ist der des Phenyläthers aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol analog.

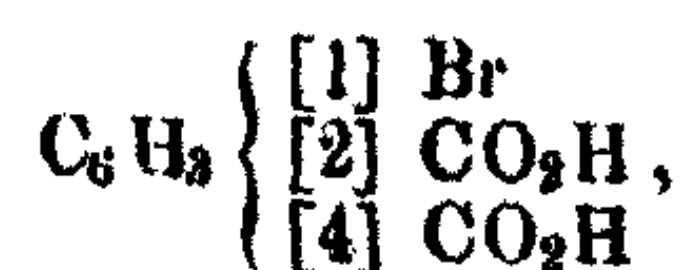
Der oben erwähnte Kohlenwasserstoff ist ein hellgelbes, bei 280—281° siedendes Oel. Er ist offenbar ein Ditolyl. Bei der Oxydation desselben mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht Isophtalsäure:

0.1491 g Substanz gaben 0.3152 CO₂ und 0.0520 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.65 pCt.
H	3.61	3.86 »

Bei vorsichtiger Oxydation des Kohlenwasserstoffs, nämlich in Eisessig mit einer berechneten Menge Chromsäure, entsteht eine bei 193° schmelzende Säure. Dieselbe ist wahrscheinlich eine Diphenyldicarbonsäure, wenigstens wurden durch Analyse des in Wasser schwer löslichen Barytsalzes Zahlen gefunden, die für diese Annahme sprechen.

Die Bildung von Isophthalsäure durch die Oxydation des Ditolyls spricht dafür, dass bei der Umlagerung des *o*-Hydrazotoluols in das Tolidin die beiden Amidogruppen des letzteren, wie bei dem Benzidin, die Parastellung zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzolreste einnehmen. Dieses wird auch noch durch folgenden Versuch bestätigt. Stellt man aus dem Tolidin aus *o*-Nitrotoluol das Perbromid dar und kocht das letztere mit Alkohol, so entsteht neben dem oben erwähnten, bei 156° schmelzenden Ditolyldiäthyläther ein Bromid, das durch Oxydation in die bei 205° schmelzende Brommetatolylsäure,



verwandelt wird.

I. 0.1218 g lufttrockne Substanz gaben im Platintiegel getrocknet bei 170° 0.1077 g trockenes Salz, dieses beim Verkohlen mit Schwefelsäure u. s. w. 0.0438 g BaSO₄.

II. 0.2198 g getrocknetes Salz gaben beim Lösen, Füllen der Säure mit Salzsäure, und des Filtrats mit Schwefelsäure 0.0892 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet auf (C ₆ H ₃ Br(CH ₃)(COO) ₂ Ba + 4H ₂ O
I. H ₂ O berechnet auf lufttrockne Substanz . . .	11.56	11.30 pCt.
I. Ba bezogen auf ge- trocknete Substanz . . .	23.92	24.26 »
II.	23.86	

Tolidin aus *o*-Toluol-azo-*m*-toluol.

Das bisher noch nicht dargestellte *o*-Toluol-azo-*m*-toluol, C₆H₄ { [2] CH₃ CH₃ [3] } C₆H₄, [1] N= =N [1] bildet sich, wenn man in demjenigen Amidoazotoluol, welches aus *o*-Toluidin und salpetriger Säure (nach dem Verfahren von Grässler) erhalten werden kann, die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Ueber dieses Amidoazotoluol sei bei dieser Gelegenheit noch Folgendes mitgeteilt:

Die Base krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, dunkel gefärbten Krystallen, die einen schwarzblauen Flächenschimmer zeigen und bei 100° schmelzen.

0.2535 g Substanz gaben 0.6934 CO₂ und 0.1627 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	74.66	74.63 pCt.
H	6.66	7.09 »

Die Krystallmessung hatte Hr. Dr. Fock gütigst übernommen:

Monosymmetrisch, hemimorph.

$a : b : c = 1.0416 : 1 : 1.3268$

$\beta = 89^{\circ} 47'$

An den aus Benzol erhaltenen Krystallen wurden folgende Flächen beobachtet:

$\infty P (110), -P \infty (101), +\frac{1}{2} P \infty (102).$

Die Krystalle waren meist etwas verzerrt, die besser ausgebildeten von kurz prismatischem Habitus. Die Prismenflächen waren recht gekrümmt, so dass die angegebenen Constanten nur als angenähert gelten können.

Die Base besitzt bekanntlich die Constitution:



Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht sie in die Acetylverbindung über. Letztere wird aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt und so in Form feiner, zarter Nadeln von ziegelrother Farbe und vom Schmelzpunkt 185° erhalten.

0.2979 g Substanz gaben 0.7522 CO₂ und 0.1715 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	71.91	72.09 pCt.
H	6.36	6.39 »

Die Umwandlung der Amidoazoverbindung in das unsymmetrische Azotoluol geschah in folgender Weise. Je 5 g der Amidoazoverbindung wurden in einem kleinen Kolben, der bei Beginn der Reaktion durch Eis abgekühlt wurde, mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die Krystalle lösten sich theilweise mit tiefrother Farbe darin auf. Der Versuch muss so geleitet werden, dass nur eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung möglich ist. Nach Verlauf eines Tages war diese zu Ende; der Alkohol wurde abdestillirt, das zurückbleibende tiefroth gefärbte Oel in Wasser gegossen, welches mit etwas Natronlauge versetzt war, um etwa gebildete Phenole zu fixiren, und mit Wasserdampf destillirt. Es giug

hierbei ein rothes Oel über, das mit Aether aus dem Destillat aufgenommen wurde. Um allenfalls mit übergegangenes, unverändertes Amidoazotoluol zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange geschüttelt, bis letztere keine rothe Färbung annahm, und nachher mit Wasser gewaschen. So erhält man beim Verdunsten des Aethers ein rothes, ziemlich leichtflüssiges Oel, das mit Wasserdampf nicht in demselben Grade flüchtig ist, wie *o*-Azotoluol. Es zersetzt sich bei der Destillation und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Verbindung wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und konnte so der Analyse unterworfen werden.

0.2417 g Substanz gaben 0.7099 g CO₂ und 0.1550 H₂O.

0.2544 g Substanz gaben 31.0 ccm N bei 26° und 749 mm Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.09 pCt.
H	6.66	7.03 »
N	13.33	13.30 »

Das unsymmetrische Azotoluol geht mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung in ein Tolidin über, dessen salzsaures Salz aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Da die freie Base nicht in Krystallen erhalten werden konnte, so wurde dieses Salz analysirt.

0.2672 g Subst. gaben 0.2683 g AgCl, entsprechend 24,839 pCt. Cl.

Die Formel: C₁₂H₆(CH₃)₂(NH₂)₂ · 2HCl verlangt 24.912 pCt. Cl.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Blättchen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Zum Zwecke der Darstellung des diesem *o-m*-Tolidin zu Grunde liegenden Ditolyls wurde die Base mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die fast sofort beginnende Stickstoffentwicklung darf nicht zu heftig werden, da sonst ausserordentlich leicht ein Verharzen der ganzen Materie eintritt.

Ist die Gasentwicklung zu Ende, so wird der Alkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage sammelt sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel an. Dasselbe ist frei von Stickstoff, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und hat den Siedepunkt 270°.

Die Elementaranalyse gab Werthe, die auf die Zusammensetzung eines Ditolyls passen.

0.2006 g Substanz gaben 0.6788 CO₂ und 0.1440 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.27 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure entsteht Isophtalsäure.

I. 0.1207 g des luftrockenen Salzes verloren, bei 170° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0.0186 g H₂O.

II. 0.1021 g des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0.0790 g BaSO₄ = 0.04645 Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	45.51	45.494 pCt.
3H ₂ O	15.21	15.410 »

Die Bildung der Isophthalsäure spricht dafür, dass auch bei der Umlagerung des unsymmetrischen Hydrazotoluols die Amidgruppen in die Parastellung treten.

Tolidin aus *p*-Azotoluol.

Das *p*-Azotoluol wird am besten durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrotoluol mit Aetznatron und Zinkstaub dargestellt. Die Ausbeute beträgt 20 pCt. von dem *p*-Nitrotoluol. Um das Tolidin zu erhalten, ist es nicht notwendig, die Hydrazoverbindung darzustellen, sondern man geht direkt von dem *p*-Azotoluol aus und lässt auf dasselbe in der Kälte Zinnchlorür einwirken. Zu diesem Zwecke übergießt man 10 g der Azoverbindung mit 100 g Alkohol, giebt 100 ccm einer stark sauren Lösung von Zinnchlorür (200 g Zinn in 1 L concentrirter Salzsäure) und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu. Nach acht- bis vierzehntägigem Stehen sind die rothen Nadeln von Azotoluol fast gänzlich verschwunden. Man filtrirt von etwa nicht in Lösung gegangenen Azotoluol ab, fällt im Filtrat die entstandene Base und das Zinn mit Natronlauge, kocht auf, filtrirt wieder, wobei man beim Erkalten des alkoholischen Filtrats die Base in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhält.

Die reine Base lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

0.1756 g Substanz gaben 0.5125 g CO₂ und 0.1198 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	79.55 pCt.
H	7.54	7.57 »

Das Tolidin geht mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in ein Ditolyl über, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus Alkohol krystallisirt feine Nadeln oder Blättchen bildet, die bei 91° schmelzen. Der Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung C₁₄H₁₄ besitzt, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.2520 g Substanz gaben 0.8519 g CO₂ und 0.1811 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.19 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entstand eine bei 273° schmelzende, in Wasser unlösliche Säure.

Base aus *o*-Azoäthylbenzol.

Zur Darstellung des bisher noch nicht dargestellten *o*-Azoäthylbenzols löst man 50 g durch wiederholtes Fraktionieren von der *p*-Verbindung befreites *o*-Nitroäthylbenzol in einer Lösung von 50 g Aetzkali in 200 g Alkohol auf und setzt allmählich 60 g Zinkstaub zu. Es findet heftige Einwirkung statt und die Masse färbt sich dunkel. Nachdem aller Zinkstaub zugesetzt, wird das Gemisch fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf noch heiss filtrirt, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt, und der dunkelrothe Rückstand, um die Kalilauge zu entfernen, in Wasser gegossen. Da der Niederschlag sich weder filtriren noch abheben lässt, so wird er mit Aether extrahirt und der Aetherauszug nach Schütteln mit verdünnter Salzsäure, zur Entfernung etwa gebildeten Amidoäthylbenzols, verdunstet. Es scheiden sich lange, dunkelrothe Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbente ist verhältnissmässig gut; sie beträgt an reinem festen Azoderivat 25—30 pCt. der theoretischen Menge. Ausserdem entsteht eine grössere Menge eines dicken rothen Oeles, welches noch viel Azokörper enthält.

Das *o*-Azoäthylbenzol ist in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich und krystallisirt in langen, dicken, rothen Prismen, deren Flächen oft in Folge von Temperaturschwankungen während der Krystallisation stark gekrümmt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 46.5° (corr.).

Herr Dr. Grünling hatte die Güte, eine Messung der Krystalle vorzunehmen.

Krystallsystem: Tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.3455.$$

Beobachtete Formen: ∞P_{∞} , ∞P , P .

Die tiefdunkelrothen Krystalle sind stets nach der Axe *c* stark verlängert, und voll von Flüssigkeitseinschlüssen, so dass starke optische Störungen vorhanden sind.

Spaltbarkeit: nach ∞P_{∞} .

0.2240 g Substanz gaben 0.1576 g H_2O und 0.6624 g CO_2 .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2$
C	80.65	80.67 pCt.
H	7.82	7.56 >

Zur Darstellung der Diphenylbase wird *o*-Azoäthylbenzol mit Alkohol übergossen, dazu in geringem Ueberschuss stark saure Zinnchlorürlösung gefügt und langsam erwärmt. Die rothe Lösung wird schnell heller; man kocht schliesslich kurze Zeit, bis die Farbe

gelb ohne röthlichen Stich geworden ist. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man übersättigt das Filtrat nach theilweisem Eindampfen mit Natronlauge und destillirt, bis keine Oeltropfen (durch vollständige Reduktion gebildetes Amidoäthylbenzol) mehr übergehen. Aus dem Rückstand wird die Base durch Filtration und Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen. Zur Reinigung löst man sie in Alkohol und versetzt noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das schwer lösliche schwefelsaure Salz fast vollständig und rein als krystallinische Masse ausfällt.

Setzt man mit der sauren Zinnchlorürlösung noch Schwefelsäure zu, so geht die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach vier bis 5 Tagen ist sie beendet; es haben sich reichliche Mengen schwefelsauren Salzes abgeschieden, welches nach Auswaschen mit Alkohol sofort rein ist.

Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kaltem Alkohol etwas leichter löslich.

Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln.

Eine Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

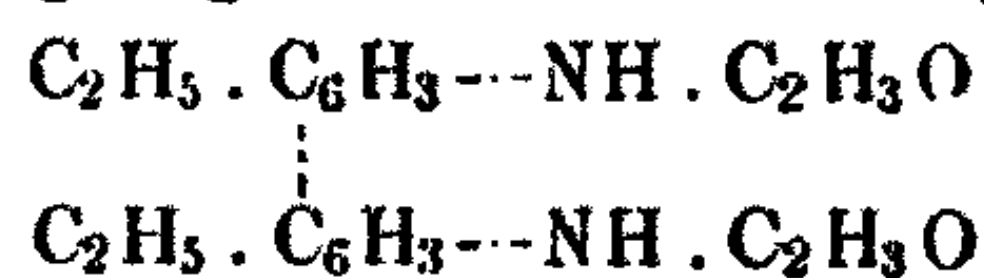
0.2141 g Substanz gaben 0.1492 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₆ (C ₂ H ₅) ₂ (NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	29.31	29.00 pCt.

Die Reaktion verläuft fast quantitativ bis auf die Bildung geringer Mengen Amidoäthylbenzol.

Die Base selbst lässt sich nicht krystallisiren; aus Alkohol scheidet sie sich als braune, schmierige Masse ab.

Es wurde deshalb ein Theil in die Acetylverbindung übergeführt. Die trockene Base vereinigt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter geringer Reaction zur Acetylverbindung:



Dieselbe schmilzt bei 307° und sublimirt fast gleichzeitig in schneeweissen Nadeln. In Alkohol, selbst in heissem, ist sie schwer löslich, leichter in Eisessig, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt.

I. 0.2195 g Substanz gaben 0.1470 g H₂O und 0.5917 g CO₂.

II. 0.2696 g Substanz gaben 0.1907 g H₂O und 0.7287 g CO₂.

	Gefunden		Ber. für C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	73.52	73.72	74.07 pCt.
H	7.44	7.87	7.41 »

Bei den Versuchen, die beiden Amidogruppen in dem Diamido-diäthyl-diphenyl durch Wasserstoffatome zu ersetzen, wurde als Hauptprodukt, analog wie aus *o*-Tolidin, nicht ein Kohlenwasserstoff, sondern ein gelber, stickstoffhaltiger Körper erhalten. Daneben war ein mit den Wasserdämpfen flüchtiger Aethyläther, $C_{12}H_{16}(C_2H_5)_2(O \cdot C_2H_5)_2$, gebildet. Letzterer schmilzt bei 120° (corr.), ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen. Gegen Säuren und Basen ist er indifferent.

0.1701 g Substanz gaben 0.1365 g H_2O und 0.5047 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet
C	80.92	80.54 pCt.
H	8.92	8.73 »

In den Mutterlauge von dem Aether fand sich in geringer Menge ein ölförmiger Kohlenwasserstoff, welcher bei der Oxydation Isophthal-säure lieferte.

Base aus *p*-Azoäthylbenzol.

p-Azoäthylbenzol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [4]C_2H_5 \\ [1]N \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5[4] \\ -N[1] \end{array} \right\} C_6H_4$, wird durch Erwärmen von *p*-Nitroäthylbenzol mit Zinkstaub und Aetzkali dargestellt und durch Destillation gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in orangeröthen Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunkte 63° (corr.). Es siedet über 340° und verwandelt sich dabei in einen rothen Dampf.

0.1689 g Substanz gaben 0.1199 g H_2O und 0.5007 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$
C	80.85	80.67 pCt.
H	7.91	7.56 »

Mit Zinnchlorür und Schwefelsäure geht in der Kälte das *p*-Azoäthylbenzol in eine Diphenylbase über. Daneben entsteht *p*-Amidoäthylbenzol. Die beiden Basen wurden durch Wasserdampf getrennt.

Das salzsaure Salz der neuen Base scheidet sich in eigenthümlichen, weissen, schwammartigen amorphen Massen aus. Das Sulfat krystallisirt aus concentrirter Lösung.

Eine Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1450 g Substanz gaben 0.1007 g $BaSO_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$
H_2SO_4	29.21	29.00 pCt.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes färbte sich an der Luft durch Oxydation bald roth. Die Base selbst färbte sich rasch dunkel und war nicht in reinem Zustande zu erhalten. Ebenso wenig gelang es, eine gut charakterisirte Acetylverbindung darzustellen.

Base aus *m*-Azoxylol.

Wird das Nitroxylol aus reinem *m*-Xylol mit Zinkstaub und Alkali behandelt, so entstehen nur kleine Mengen (5 bis 6 pCt. der theoretischen) von Azoxylol.

Das Azoxylol ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich. Es krystallisiert in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° (corr.)

Dieser Körper ist bereits von Werigo aus rohem Xylol dargestellt worden.

I. 0.2500 g Substanz gaben 0.1769 g H₂O und 0.7396 g CO₂.

II. 0.2429 g Substanz gaben 24.10 ccm N (Temp. 13.5°; Bar. 763.8).

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ N ₂
	I.	II.	
C	80.68	—	80.67 pCt.
H	7.86	—	7.56 »
N	—	11.78	11.77 »

Versucht man das Azoxylol in die entsprechende Diphenylbase umzulagern, so erhält man hauptsächlich Xylidin und nur geringe Mengen einer anderen Base, welche rein darzustellen bisher noch nicht gelingen wollte.

Base aus Azomesitylen.

Da in dem Mesitylen nur noch Metastellungen frei sind, so schien es von Interesse zu untersuchen, ob eine Umlagerung in eine Diphenylbase noch möglich ist, wenn weder eine Ortho- noch eine Parastellung frei ist.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das bisher noch unbekannte Azomesitylen dargestellt. Hierbei wurde beobachtet, dass die Homologen des Nitrobenzols sich um so schwieriger in Azoverbindungen durch Reduktion mit Zinkstaub umwandeln lassen, je mehr Methylgruppen oder Aethylgruppen sie enthalten. Während das Nitrobenzol sich fast quantitativ in Azobenzol überführen lässt, gelingt die Reaktion bei den Nitrotoluolen oder Nitroäthylbenzolen schon weniger glatt. Das Nitroxylol giebt nur eine sehr schlechte Ausbeute an Azoxylol und das Nitromesitylen endlich nur Spuren eines Azokörpers, auch wenn man statt des Zinkstaubes Natriumamalgam anwendet. Statt des Azomesitylens wird nämlich wesentlich Mesidin erhalten.

Genau das Umgekehrte findet bei der Oxydation der Amidoderivate statt. Als Oxydationsmittel eignet sich am besten Ferridcyankalium in alkalischer Lösung. Bei Mesidin verläuft die Oxydation sehr gut unter Bildung von Azomesitylen. Auch Xylidin aus *m*-Xylol konnte ziemlich gut zu dem bei 126° schmelzenden Azoxylol oxydiert

werden. Bei der Oxydation von salzsaurem *o*-Amidoäthylbenzol entstand eine rothe, trübe Flüssigkeit, aus der sich ein hellrothes Oel absetzte. Dieses schied nach längerem Stehen in Eis einige Kryställchen von *o*-Azoäthylbenzol ab; der grösste Theil blieb flüssig. Aus Anilin werden bei Oxydation nur geringe Mengen an Azobenzol gewonnen.

Um eine gute Ausbeute an Nitromesitylen zu erhalten, löst man einen Theil Mesitylen in vier Theilen Eisessig, versetzt mit einem Theil rauchender Salpetersäure und erhitzt am Rückflusskühler eine bis anderthalb Stunden zum Kochen. Nach Ausfällung mit Wasser und Abheben der wässrigen Schicht wird unter Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. War die Reaktion gut verlaufen, so erstarrt das leicht übergehende Oel schon theilweise im Kühler. Dasselbe besteht aus reinem Nitromesitylen, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dickprismatischen Krystallen von der Länge des Gefässes anschiesst. Bleibt das übergehende Oel flüssig, so trennt man das noch vorhandene Mesitylen durch Destillation. Das über 200° siedende lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so bis zu 50 pCt. Ausbeute.

Bei der Bereitung von Azomesitylen verfährt man am zweckmässigsten so: 5 g salzsaures Mesidin werden in Wasser gelöst und dazu langsam in der Kälte eine wässrige Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd und 40—50 g rothem Blutlaugensalz gefügt. Das anfänglich gebildete Oel erstarrt nach einiger Zeit. Man filtrirt, wäscht mit Wasser und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um.

Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. der theoretischen Menge an reinem Produkt.

Das Azomesitylen krystallisirt aus Alkohol in dünnen, das Gefäss durchsetzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 75° (corr.). Die Farbe derselben liegt zwischen der des *o*-Azoäthylbenzols und des Azoxylols.

In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heissem leichter löslich.

0.2111 g Substanz gaben 0.1640 g H₂O und 0.6258 g CO₂.

	Gefunden	Ber. für C ₁₈ H ₂₃ N ₂
C	80.85	81.20 pCt.
H	8.63	8.27 »

Es gelang auf keine Weise, trotz vieler Versuche, aus dem Azomesitylen eine Diphenylbase zu erhalten. Das Azomesitylen blieb entweder unverändert oder ging in Mesidin über.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass es nicht gelang, aus dem Amidoazonaphtalin, dessen Schmelzpunkt bei 183° (corr.) beobachtet wurde, ein Azonaphtalin darzustellen. Ebenso wenig konnte das

Nitronaphtalin oder das bei 88.5° (corr.) schmelzende Nitrochinolin aus synthetischem Chinolin (gefunden 16.15 N; berechnet 16.09) durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Alkali in Azoverbindungen verwandelt werden. Es entstanden vielmehr nur schwarze, in Alkohol oder Ligroin unlösliche Harze.

Bei dieser Arbeit, welche im chemischen Institut zu Strassburg i./E. ausgeführt wurde, habe ich mich der Unterstützung der Herren Dr. Albert Müller und Dr. Oscar Müller zu erfreuen gehabt.

Berlin, den 29. Februar 1884.

125. Lothar Meyer: Ueber einen empfindlichen Temperaturregulator.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zahlreiche bei Herrn Mechaniker E. Bühler hier eingelaufene Bestellungen der von mir beschriebenen Luftbäder¹⁾ haben mir gezeigt dass das Bedürfniss gut regulirbarer Apparate dieser Art vielfach empfunden wird, und dass es daher keine ganz undankbare Aufgabe sei, dieselben noch weiter zu vervollkommen.

An der Form der Bäder selbst habe ich nur die geringfügigen Aenderungen getroffen, dass der obere Deckel des runden Luftbades (Fig. 3 u. 4 a. a. O.) von der Seitenwand getrennt, und dadurch der Innenraum auch während der Heizung sowohl von oben als auch von unten zugänglich gemacht, und dass ferner der untere Boden mit einem Fusse nach Art der sogen. Kolbenträger versehen wurde, so dass er ein auf und ab zu schiebendes Tischchen bildet, das bequemer zu handhaben ist als der mit einem Knopfe und Bajonetverschluss versehene Boden.

Zur Regulirung der Temperatur bediene ich mich seit einiger Zeit eines veränderten Apparates, da die beiden bisher empfohlenen Formen, bei aller Empfindlichkeit, von gewissen Nachtheilen nicht frei sind, und es zudem unbequem ist, für hohe und niedrige Temperaturen verschiedene Regulatoren zu benutzen.

Die nach dem von Andraee angegebenen Princip in der Kemp-Bunsen'schen Form hergestellten in meiner vorigen Note beschriebenen Regulatoren sind für Temperaturen unter und nicht weit über 100° C. ganz vortrefflich und haben nur den einen Nachtheil, dass, falls sie einmal zerbrechen oder zerspringen, das Quecksilber in den

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1087.

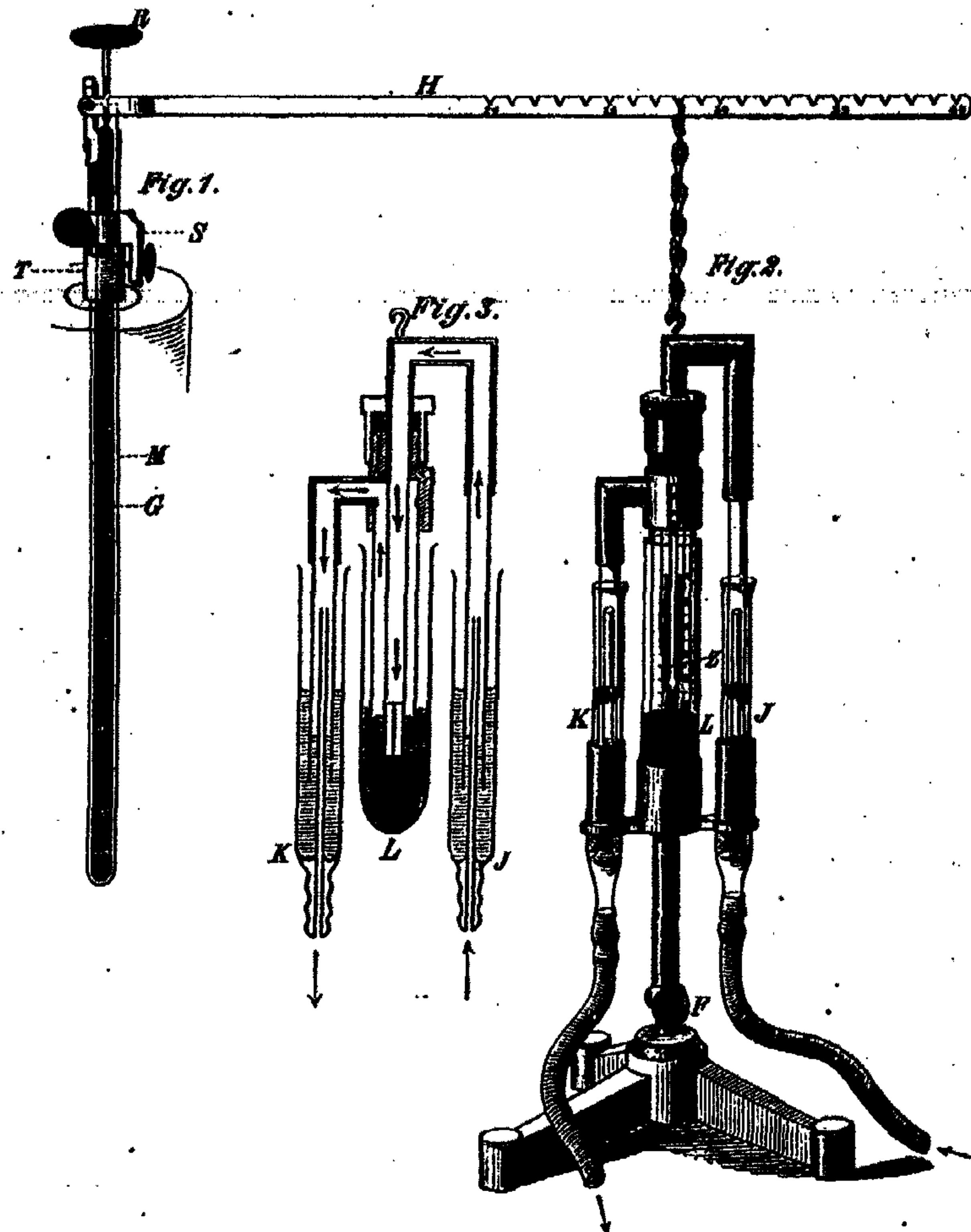
kupfernen Mantel oder den Innenraum des erwärmten Luftbades fliesst. Diese Gefahr ist bei höheren Temperaturen noch grösser und unangenehmer. Zudem bildet sich, wenn man dem Siedepunkte des Quecksilbers nahe kommt, eine nicht ganz unerhebliche Menge Dampf desselben, welcher vom Leuchtgase z. Th. mitgenommen wird.

Der Babo'sche Regulator hat den Vortheil, dass in ihm kein Quecksilber erhitzt wird; aber er muss sehr lang sein, um die nöthige Empfindlichkeit zu besitzen, passt also nur für lange Luftbäder. Zudem wird die das Ventil schliessende Feder¹⁾ nach wiederholtem Erhitzen leicht weich, so dass sie nicht mehr sicher fungirt. Auch brennen die Kautschuckschläuche leicht an, welche das Gas zu- und abführen. Um den Regulator von diesen kleinen Nachtheilen zu befreien und ihn allgemein anwendbar zu machen, schien es mir wünschenswerth, ihn, unter Beibehaltung des sinnreich ausgedachten Principes, empfindlicher zu machen und die Gasregulirung vor Erhitzung zu schützen. Dies habe ich in folgender Art ausgeführt.

In dem senkrecht hängenden, 30 cm langen Messingrohre *M*, Fig. 1, welches durch eine verstellbare Verschraubung *S* an den Tubus *T* des Luftbades festgeklemmt ist, steckt, wie beim Babo'schen Regulator, der Glasstab *G*. Da die Ausdehnung des Glases nur etwa halb so gross ist als die des Messings, so nimmt der Längenunterschied des Stabes gegen die Röhre bei der Erwärmung zu. Die Verschiebung der Enden beider gegen einander geht im Babo'schen Regulator unmittelbar auf das Glasventil über, das demnach um die gleiche Grösse verschoben wird. Um ihren Einfluss grösser zu machen, habe ich den Glasstab mit einer Kappe versehen lassen, aus welcher beiderseits ein kleiner Stift wagerecht hervorragt. Auf diesen Stiften ruht 0.5 cm von seiner Drehungsaxe der an diesem Ende gabelförmige, 40 cm lange Hebel *H*, welcher mit einer Centimetertheilung und oben mit dieser entsprechenden Einschnitten versehen ist. In letztere greift der Haken einer Kette ein, an welcher ein aus Glas und Messing hergestellter, dem oberen Theile des Kemp-Bunsen'schen Regulators nachgebildeter Apparat hängt, dessen Einrichtung aus Fig. 2 und 3 leicht verständlich sein wird. Das Leuchtgas tritt in der Richtung der Pfeile durch zwei nach Art der Wasserzüge beweglicher Gaslampen eingerichtete, mit Glycerin oder concentrirter Chlorzinklösung gesperrte Glasröhren *JK* aus der Leitung ein und zum Brenner aus, so dass der an der Kette hängende Theil des Apparates ohne Reibung frei beweglich ist. Seine Verschiebungen können mittelst des Zeigers *Z* an einer auf das mittlere Glasrohr *L* eingezätzten kleinen Millimeter-scala abgelesen werden. Dieses Rohr *L* ist mit *J* und *K* zusammen in eine auf einem Träger *F* verstellbare Fassung eingesetzt. *L* ent-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1222, Fig. 2.

hält Quecksilber, in welches das untere, aus einem dünnen, bis auf einen feinen Schlitz zusammengebogenen Eisenblech¹⁾ gebildete Ende des Gasleitungsrohres eintaucht, das, je nach seiner Stellung, durch den seitlichen Schlitz mehr oder weniger Gas austreten lässt. Auf die richtige Herstellung dieses wichtigen Theiles ist besondere Sorg-



falt zu verwenden. Das Eisenröhrchen, das wenigstens 40 bis 50 mm lang aus dem Glasrohr hervorragen soll, muss in dieses nicht nur eingesteckt, sondern auch eingekittet werden, damit das Gas

¹⁾ Statt Eisen kann man auch Platin nehmen, das jedoch nicht zu dünn sein sollte. Zweckmässig wäre wahrscheinlich auch Nickelblech.

nicht zwischen Glas und Eisen, sondern nur durch den Schlitz austreten kann. Dieser soll, wenigstens am oberen Ende, nicht über 0.1 bis 0.2 mm weit sein; darf sich aber, was durch die Elasticität des Metalles von selbst geschieht, unten etwas erweitern. Damit der Schlitz jeder Zeit nachgesehen und, wenn nöthig, geputzt werden kann, ist das Zuleitungsrohr mittelst einer Ueberwurfschraube eingesetzt, also leicht herauszunehmen.

Die Wirkungsweise des Apparates ist leicht verständlich. Stellt man den Träger *F* und, mittelst der Schraube *R*, den Hebel *H* so, dass der Schlitz zum grössten Theile aus dem Quecksilber hervorragt, und entzündet das durch den beschriebenen Regulirapparat zum Luftbade strömende Leuchtgas am Brenner desselben, so wird in dem Masse, als sich das Rohr *M* erwärmt, der Glasstab *G* relativ verkürzt. Der auf seiner Kappe ruhende Hebel sinkt und mit ihm auch der an ihm hängende Regulirapparat, so dass der eiserne Schlitz tiefer in das Quecksilber eintaucht und weniger Gas durchströmen lässt. Durch Drehen der die Kappe des Glasstabes durchsetzenden, mit ihrem Ende auf dem Stabe ruhenden feinen Schraube *R* hebt man die Kappe und damit auch den Hebel wieder, bis die Temperatur des Luftbades der gewünschten Grenze bis auf etwa 10—20° nahe gekommen ist. Alsdann wird durch Rückwärtsdrehen der Schraube *R* der Gaszufluss auf das äusserste Minimum eingeschränkt. Damit derselbe nicht ganz aufhören könne, giesst man zweckmässig in die Röhre *L* nur so viel Quecksilber, dass der Spalt noch nicht ganz eintaucht, wenn die Messingfassung des Zuleitungsrohres schon auf den oberen Rand des Glases *L* aufstösst, so dass das Rohr nicht weiter einsinken kann. Durch feines Einstellen der Schraube *R* lässt sich schliesslich die gewünschte Temperatur genau erreichen.

Damit der sehr empfindliche Apparat gut fungire, muss das richtige Verhältniss zwischen der Länge und Weite des Spaltes und der Ausdehnung des Messingrohres und des Glasstabes eingehalten werden. Die lineare Ausdehnung zwischen 0° und 100° ist

für Messing	0.0019
» Glas	0.0009
Unterschied	0.0010

Bei einer Länge von je 300 mm beträgt also bei einer Erwärmung um 100° C. der Unterschied der Längenausdehnung der Messingröhre und des Glasstabes 0.3 mm oder für 1° C. nur 0.003 mm. Da aber der Glasstab an einem Hebelarm von nur 5 mm wirkt, der Regulirapparat aber an einem bis zu 100 mm langen hängt, so kann diese kleine Bewegung 80fach vergrössert werden, so dass für jede Temperatursteigerung um nur 1° C. der eiserne Spalt um 0.24 mm aus dem Quecksilber heraus gehoben wird. Ist der Spalt 30 mm lang

und 0.1 bis 0.2 mm breit, so entspricht seiner ganzen Länge bei meinem Luftbade ein Temperaturunterschied von reichlich 300°C. ; d. h. wenn der Spalt fast ganz über dem Quecksilber steht, so steigt die Temperatur des Bades über 300° . Durchschnittlich giebt also eine Hebung von 0.1 mm schon eine Steigerung von 1°C. Um diese zu compensiren, genügt es also schon, wenn man den Regulirapparat in 330 mm Entfernung von der Drehungsaxe des Hebels aufhängt. Es ist zweckmässig, den Hebelarm nicht übermässig lang zu nehmen, da seine Verlängerung auch den Einfluss zufälliger Störungen, Erschütterungen u. s. w. erhöht, die übrigens um so weniger zu befürchten sind, je besser der Regulator im Tubus des Luftbades befestigt ist.

Der beschriebene Regulator ist seit länger als einem halben Jahre im hiesigen Laboratorium in Gebrauch und hat sich in Luftbädern der verschiedensten Form vortrefflich bewährt. Um seine Leistungsfähigkeit zu zeigen, führe ich eine über fast 24 Stunden ausgedehnte, am cylindrischen Luftbade angestellte Beobachtungsreihe an.

Juni 30, 1883. Zeiger auf 70 mm gestellt, geht beim Erhitzen auf 60 mm. Gasdruck 20 mm Wasser. Die Temperatur bleibt etwa 2 Stunden auf 162° . Um 12 Uhr Mittags ist sie 165° , worauf der Zeiger wieder genau auf 60 mm eingestellt wird. Das Thermometer zeigt jetzt:

um 12 Uhr 55'	162°
> 2 > 45'	160°
> 3 > 40'	161.5°
> 5 > —	163.5°
> 6 > —	165°
> 6 > 45'	162°

am 1. Juli früh:

um 8 Uhr 50'	167°
--------------	---------------

Es folgt aber aus dem der Construction des Apparates zu Grunde gelegten Princip, dass er grosse Schwankungen des Gasdruckes zwar zum guten Theile, jedoch nicht vollständig zu pariren im Stande ist. Ist der Apparat bei einem niederen Gasdrucke von z. B. 20 mm eingestellt, so wird, wenn der Druck auf 40 mm steigt, bei derselben Stellung des Spaltes in gleicher Zeit mehr Gas durch denselben austreten und zum Brenner gelangen. Die dadurch bewirkte Erwärmung des Messingrohres *M* im Luftbade wird zwar den Spalt tiefer einsinken machen und damit die Wirkung der Drucksteigerung theilweise aufheben; sie völlig zu compensiren ist aber grundsätzlich unmöglich, weil zur Erhaltung der neuen Stellung des Regulators eine bleibend wenigstens etwas höhere Temperatur erforderlich ist.

Man kann sich nun, wenn der Apparat über die gewöhnliche Arbeitszeit hinaus auch während des abendlichen hohen Gasdruckes

benutzt werden soll, dadurch helfen, dass man bei Eintritt derselben die Schraube *R* soweit zurückdreht, dass die Flämmchen des Brenners wieder die vorige Höhe erreichen, und je nachdem das Thermometer zu steigen oder zu fallen beginnt, noch eine kleine Correction durch die Schraube anbringt.

Sicherer ist es, in der Zuleitung des Gases zu sämtlichen beliebig vielen Luftbädern einen Druckregulator von Giroud in Paris einzuschalten, dessen kleinste Nummer zum Preise von etwa 50 Mark aus jeder grösseren Gasapparatenhandlung bezogen werden kann. Ich habe einen solchen Apparat seit Monaten in Gebrauch, der den Druck in der (nicht zu engen) Leitung vollkommen constant auf der gewünschten Höhe erhält.

Braucht man, was ja bei längeren Untersuchungen, so wie besonders in solchen technischen Laboratorien, die stets dieselben Operationen auszuführen haben, häufig vorkommt, constant eine und dieselbe Temperatur, so kommt man nach meinen Erfahrungen am einfachsten und sichersten zum Ziele mit dem kleinen, längst bekannten Apparate, den dieselbe Firma Giroud als »Rheometer« zum Preise von 4 und 5 Franken liefert. Jedes Exemplar lässt nur eine ganz bestimmte Anzahl Liter in der Stunde durch, von 50, 60, 80, 100 L und um je 10 steigend bis zu 200 L, so dass 14 verschiedene Nummern geliefert werden. Ich habe mich durch eine Reihe von Beobachtungen überzeugt, dass diese kleinen Apparate fast ausnahmslos richtig geaicht sind. Schaltet man einen derselben oder auch mehrere neben einander in die zum Luftbade führende Leitung ein, so erhält man eine bestimmte Temperatur, die auch bei wechselndem Gasdrucke nahezu constant bleibt, ohne dass man nöthig hätte, irgend welche andere Regulirapparate einzuschalten. Will man aber eine andere Temperatur so muss man auch ein anderes Rheometer anwenden; sollte also sämtliche Nummern besitzen. Wo aber nur einige wenige Temperaturen gebraucht werden, hat man nur nöthig, ein für alle Mal den einer jeden derselben entsprechenden stündlichen Consum des Brenners an der Gasuhr abzulesen, um darnach das entsprechende Rheometer zu bestellen. Ein Luftbad der in meiner vorigen Note angegebenen Construction, jedoch viel kleiner, von nur 850 cc Inhalt, erhitze sich mit dem 50 Liter-Rheometer auf 180°, mit 100 L auf 244° C., welche Temperaturen constant blieben. Das beschriebene grosse Luftbad von etwa 6 Liter Innenraum gab mit

Rheometer	Temperatur	Differenz
100 L	137° C	
100 + 50 = 150 L .	210° C	. . . 75°
200 L	252° C	. . . 42°
200 + 50 = 250 L .	296° C	. . . 44°

Eine Vermehrung der Gaszufuhr um 50 Liter stündlich steigert, wie zu erwarten war, die niedere Temperatur mehr als die höhere; oberhalb einer gewissen Grenze bleibt aber ihr Einfluss ziemlich constant. Die Zahlen zeigen zugleich, dass der Gasaufwand für diese Form der Luftbäder sehr klein ist.

Bei dem hiesigen Gaspreise von 20 Pf. für das Cubikmeter, kostet die Erhaltung einer Temperatur von 300° in einem 6 Liter grossen Raume stündlich nur 5 Pfennige.

Tübingen, 16. Februar 1883.

126. August Fölsing: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Aetherester der Oxy Säuren.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung der Arbeit von E. Sapper¹⁾ hat Hr. Stud. A. Fölsing auf meine Veranlassung die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf die Aetherester der Glycolsäure und der Salicylsäure untersucht, um zu entscheiden, ob zuerst das sauer oder das alkoholisch gebundene Alkoholradikal verdrängt werde.

Von den Aetherestern der Glycolsäure wurden vier, nämlich je der Methyl- und Aethylester der Methylo- und der Aethyloglycolsäure untersucht. Dieselben wurden aus den Estern der Monochloressigsäure und der berechneten Menge krystallisirten Natriumalkoholates dargestellt, welche unter sehr guter Abkühlung in einer Kältemischung in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht und später auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach Vollendung der Reaktion wurde zur Sicherheit Kohlensäure eingeleitet, trockener Aether zugesetzt, filtrirt und fraktionirt destillirt. Das abfiltrirte Chlornatrium wurde in der Regel gewogen, um zu erfahren, ob der Umsatz vollständig gewesen.

Die Aetherester der Salicylsäure mit zwei gleichen Alkoholradikalen wurden aus dem trockenen basischen Kalisalze und in geringem Ueberschusse zugesetzten Jodäthyl resp. Jodmethyl im geschlossenen Rohre bei 100° dargestellt. Im offenen Gefässe ist die Reaktion sehr träge. Um die verschiedene Alkoholradikale enthaltenden Ester zu gewinnen, wurde ein Theil der wie angegeben dargestellten Verbindungen mit Kali verseift, die Säure mit Salzsäure abgeschieden, mit absolutem Alkohol vom Chlorkalium getrennt, Chlor-

¹⁾ Inaug.-Diss. Tübingen 1881; Ann. Chem. Pharm. 1882, 211, 178.

wasserstoff in die alkoholische Lösung eingeleitet und der Ester durch Wasser ausgefällt, getrocknet und fraktioniert. Sämtliche Aetherester wurden zuletzt noch einmal bei vermindertem Drucke destilliert, weil sie leicht etwas Zersetzung erleiden.

Um die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf diese acht Aetherester zu untersuchen, wurde je eine gewogene Menge eines derselben in einem passenden, gut verschliessbaren Glasgefässe mit trockenem Bromwasserstoff in einer Kältemischung unter Vermeidung von Verlusten gesättigt, die Gewichtszunahme bestimmt und der Mischung sechs sofort eingeschmolzene und gewogene Proben entnommen, von denen drei sogleich analysirt, drei vorher einige Zeit auf 100° erhitzt wurden. Je eine der drei zusammengehörigen Proben wurde in viel Wasser gebracht, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und die freie Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron titirt, in der zweiten der Bromwasserstoff, in der dritten nach der Methode von Carius das gesammte Brom durch Silberlösung bestimmt. Die so erhaltenen Daten reichen aus, um zu bestimmen:

1. wie viel Bromwasserstoff aufgenommen wurde,
2. wie viel desselben in der Kälte unverändert übrig blieb,
3. wie viel nach dem Erhitzen noch vorhanden war,
4. wie viel Aequivalente organische Säure entstand,
5. wie viel Bromid des Alkoholradikales gebildet wurde.

Mithin lässt sich durch diese Daten der ganze Verlauf der Umsetzung verfolgen und insbesondere bestimmen, ob der umgesetzte Bromwasserstoff sein Aequivalent organischer Säure freigemacht, also das im Carboxyl befindliche Alkoholradikal entzogen, oder ohne Säurebildung das in dem alkoholischen Hydroxyle befindliche Radikal hinweggenommen habe.

Die Versuche zeigten nun, dass die Aetherester auch in der Kälte nur etwa ein Aequivalent Bromwasserstoff absorbirten, und dass dieses in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, unter Bildung seines Aequivalentes organischer Säure, das Bromid des Alkoholradikales erzeugt. Es wird also zuerst das in das Carboxyl eingetretene Alkoholradikal angetrieben und in sein Bromid übergeführt. Leitet man aber in die umgesetzte Substanz wieder Bromwasserstoff und erhitzt von neuem, so wird auch das alkoholische Hydroxyl hergestellt, also die Oxysäure auch des zweiten Alkoholradikales beraubt.

Diese zwei Phasen der Umsetzung lassen sich auch äusserlich sehr deutlich bei den Estern der Methylosalicylsäure erkennen, indem nach der ersten Einwirkung des Bromwasserstoffes die Tafeln der Methylosalicylsäure, nach der zweiten die von dieser leicht zu unterscheidenden Nadeln der Salicylsäure krystallisiren.

Es geht aus dieser Untersuchung, deren ausführliche Veröffentlichung ich Hrn. Fölsing überlassen habe, hervor, dass sowohl den aromatischen Oxysäuren wie denen der Fettreihe das in der Gruppe $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ enthaltene (saure) Alkoholradikal R durch Bromwasserstoff leichter entzogen wird als das in der Bindung $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ oder $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{R}$ befindliche (alkoholische oder oxydisch gebundene).

127. August Fölsing: Die Siedpunkte der Aetherester der Glycolsäure und Salicylsäure.

[Aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgeteilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zu vorstehender Untersuchung benutzten Aetherester der Glycol- und Salicylsäure zeigten unter sich zwar dieselben eigenthümlichen Differenzen der Siedpunkte, welche Schreiner¹⁾ vor einigen Jahren beobachtete; doch wurden sämtliche Siedpunkte selbst erheblich niedriger gefunden, wie nachstehende Uebersicht der von Fölsing bei 0.76 m, von Schreiner bei dem mittleren Tübinger Barometerstande (0.73 m bis 0.74 m) beobachteten Siedpunkte erkennen lässt.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O} \dots \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Diff.} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O} \dots \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Diff.} \end{array}$	
	$\text{CH}_3 \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 133^\circ \text{ S. } 6^\circ \quad 139^\circ \text{ S.} \\ 127^\circ \text{ F. } 4^\circ \quad 131^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$	$\text{CH}_3 \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 245^\circ \text{ S. } 2^\circ \quad 247^\circ \text{ S.} \\ 228^\circ \text{ F. } 7^\circ \quad 235^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$			
$\text{Differenz } \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 19^\circ \text{ S.} \quad 19^\circ \text{ S.} \\ 22^\circ \text{ F.} \quad 21^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$	$\text{Differenz } \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 11^\circ \text{ S.} \quad 12^\circ \text{ S.} \\ 17^\circ \text{ F.} \quad 16^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$				
$\text{C}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 152^\circ \text{ S. } 6^\circ \quad 158^\circ \text{ S.} \\ 148^\circ \text{ F. } 4^\circ \quad 152^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 256^\circ \text{ S. } 3^\circ \quad 259^\circ \text{ S.} \\ 245^\circ \text{ F. } 6^\circ \quad 251^\circ \text{ F.} \end{array} \right.$				

Ich (L. M.) habe die Darstellungen mehrfach und zum Theil auch von anderer Hand wiederholen lassen; immer aber wurden die niedrigeren Siedpunkte gefunden. Der von Dr. V. Steudel dargestellte Aethylglycolsäureäthylester siedete bei 152° C. , der Methylglycolsäuremethylester, den Stud. H. Spindler bereitete, bei 127° C.

¹⁾ Inaug.-Diss. Tübingen, 1878; Ann. Chem. Pharm. 1879, 197, 1.

unter 0.727 m Druck. Beide Präparate waren wiederholt mit dem Linnemann'schen Aufsätze fraktionirt worden. Auch kleine seither in zugeschmolzenen Glasröhren im Laboratorium aufbewahrte Proben der von Dr. Schreiner dargestellten Aetherester zeigten die niedrigeren Siedpunkte. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die von Dr. Schreiner gefundenen Siedpunkte zu hoch liegen. Da, so viel ich mich erinnere, das von ihm benutzte Thermometer wenigstens unter 100°, verglichen und richtig befunden worden war, vermag ich jetzt nicht mehr zu ermitteln, wodurch der ziemlich constante Fehler erzeugt worden sein mag.

Wenn durch denselben auch die absoluten Werthe der Siedpunkte unrichtig wurden, so bleibt doch die von Dr. Schreiner gefundene Thatsache bestehen und wird durch die Fölsing'schen Zahlen noch genauer erwiesen, dass in den Oxysäuren der »fetten« und »aromatischen« Reihe der Ersatz von Methyl durch Aethyl im Carboxyl nur eine ganz geringe Siedpunktserhöhung von 4 bis 6°, im alkoholischen so wie im Phenol-Hydroxyl dagegen die gewöhnliche von etwa 20° C. erzeugt.

Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Stud. H. Spindler die Siedpunkte des Dimethyl- und des Diaethylesters auch bei verändertem Drucke bestimmt. Durch Interpolation wurden aus seinen Beobachtungen folgende Zahlen erhalten:

Druck m	Me—Me Ester Grad	Differenz für C ₂ H ₄ Grad	Ae—Ac Ester Grad
0.10	73.0	19.0	92.0
0.15	83.0	19.0	102.0
0.20	90.0	19.5	109.5
0.25	96.0	19.8	115.8
0.30	101.1	19.8	120.9
0.35	105.1	20.9	125.9
0.40	108.8	21.4	130.2
0.45	112.1	21.7	133.8
0.50	115.7	21.9	137.6
0.55	118.5	22.6	141.1
0.60	121.1	22.1	143.2
0.65	123.7	21.7	145.4
0.70	126.6	21.5	148.1
0.75	128.2	22.4	150.6
0.80	129.0	—	—

Diese Zahlen zeigen, dass die auffallend kleine Differenz für C_2H_4 mit fallendem Drucke noch abnimmt, wie es auch an anderen Reihen homologer Verbindungen bekanntlich beobachtet wurde¹⁾.

¹⁾ H. Landolt, Ann. Chem. Pharm. 1868, 6. Suppl. 126; A. Winkelmann, daselbst 1880, 204, 251; O. Schumann, Wiedemann's Ann. 12, 40.

Nächste Sitzung: Montag, 10. März 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Berthelot, Ueber das Gesetz der Modulen oder der thermischen Constanten der Substitution . . .	128	Conrad, M. u. Guthzeit, M., Synthesen mittelst Malonsäureester .	135
— u. Guntz, Ueber die gegenseitige Verdrängung zwischen der Fluorwasserstoffsäure und anderen Säuren	127	Duclaux, E., Ueber die Eiweiss-substanzen der Milch	142
Guntz, Untersuchungen über das saure Kaliumfluorid und über die Gleichgewichtszustände desselben in Lösung	128	Guareschi, Icilius, Ueber die Constitution des Thioaldehyds und des Carbovaleraldins	134
Kupfferschläger, Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure im Ammoniummolybdat	132	—, Ueber die Derivate des Naphtalins	139
Macaluso, D., Ueber die spontane Oxydation des Quecksilbers . . .	132	Henry, L., Ueber das gebromte Methylchloroform	133
Mendelejew, D., Die Ausdehnung der Flüssigkeiten	129	Howe, Jas. Lewis, Ein Nitril des Anhydrobenzamidobenzols . . .	137
Olszewski, K., Ueber die Verflüssigung des Wasserstoffs	131	—, Aethyl-derivate des Anhydrobenzamidobenzols	137
Sabatier, Paul, Ueber die numerischen Gesetze des festen Zustandes	131	Kachler, J. u. Spitzer, F. V., Ueber Jackson's und Mencke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher	141
Wroblewski, S., Ueber die Verflüssigung des Wasserstoffs	131	Lemoine, G., Studien über die aus den amerikanischen Petroleumölen stammenden Kohlenwasserstoffe und höheren Alkohole . . .	132
Organische Chemie.		Löwenhardt, Emil, Ueber das Cocculin	141
Andreasch, Rudolf, Zur Kenntnis des Allylharnstoffs	134	Marino-Zuco, F., Ueber die Ptomaine von Selmi	142
Bernheimer, O., Studien über das Spartein	141	Meunier, J., Ueber eine neue bei der Darstellung von Benzohexachlorid entstehende Verbindung .	136
Bizzarri, D. u. Campani, G., Versuche, Tartroneure aus Glycerin und Weinsäure aus Erythrit durch elektrolytische Oxydation zu erhalten	135	Michael, Arthur, Ueber die Constitution des Resocyanins	138
Cazeneuve, P., Ueber die Bildung von Methyljodid und Methylenjodid aus Jodoform	134	Oechaner de Coninck u. Esaner, J. Ch., Theoretische Betrachtungen über die Isomerie in der Pyridinreihe	140
—, Ueber einen isomeren Chlor-nitrocampher	141	Pape, Carl, Ueber Siliciumpropylverbindungen	134
		Piutti, A., Einwirkung des Phtal säureanhydrids auf sekundäre Monamine	136
		Rosenstiehl, A. u. Gerber, M., Ueber die wahrscheinliche Zahl der homologen und isomeren Rosaniline	139
		Schmidt, E., Ueber das Pikrotoxin	141
		Villiers, A., Ueber die nitrirten Derivate des Aethans	133

	Seite		Seite
Physiologische Chemie.			
Lewin, L., Untersuchungen über das chemische und pharmakologische Verhalten der Folia uvae ursi und des Arbutins im Thierkörper	142	Cavazzi, A., Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyds zum Nachweis der Jodüre neben Bromüren und Chlorüren von Alkalien	144
Schulze, B., Einfluss des Bromkalium auf den Stoffwechsel . . .	144	Longi, A., Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure sowohl getrennt als neben einander	145
Tappeiner, Die Gase des Verdauungsschlauches der Pflanzenfreaser	142	—, Bestimmung von in wässrigen Flüssigkeiten gelösten Gasen . . .	145
Wyss, H. v., Beitrag zur Kenntniss der Bleivergiftung	142	—, Methode der volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure . . .	145
Analytische Chemie.			
Bondonneau, L., Feuchtigkeitsbestimmung bei den Stärkemehlarten	146	—, Das Paratoluidinsulfat als Reagens auf Salpetersäure	145
		—, Nachweis der Salpetersäure in Gegenwart anderer Säuren, welche ihre Reaktionen verdecken	146

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Claus, Carl Friedrich, Herstellung von Schwefelzink und Strontium-Oxydhydrat. (D. P. 26481/1888)	147	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a./M., Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinen. (D. P. 26480/1888)	147
Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Patent No. 18027 geschützten Verfahrens. (D. P. 26808/1888)	150	Grüneberg, R., Löseapparat. (D. P. 26775 1888)	151
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 26281/1888)	149	Harrison, W. H., Herstellung von künstlichem harten und weichen Kautschuk. (Engl. P. 551/1883)	151
—, Verfahren zur Abscheidung eines Theiles der Schaffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der mit ihr im Gemenge erzeugten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 26678 1888)	150	Knorr, Ludwig, Darstellung von Chinolinderivaten durch Einwirkung von Carboketonsäureestern oder deren Substitutionsprodukten und Homologen auf aromatische Amidkörper. (D. P. 26428/1888)	148
		—, Darstellung von Oxypyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen auf Hydrazine. (D. P. 26429 1888) . .	149
		Thomas, Sidney Gilchrist und Twynam, Thom., Fabrikation von Phosphaten. (Engl. P. 438/1888)	147

Sitzung vom 10. März 1884.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest alsdann das folgende Schreiben des Hrn. Prof. Beilstein an das Bureau der Gesellschaft:

Bitte!

Mit den Vorbereitungen zur zweiten Auflage meines »Handbuches der organischen Chemie« beschäftigt, richte ich an meine Leser die ergebene Bitte, etwaige Bemerkungen oder Verbesserungen für die neue Auflage mir recht bald zustellen zu wollen. Es genügt nicht eines Menschen Arbeit, um ein fehlerfreies Werk von solchem Umfange, wie das meine, zu liefern. Dazu bedarf es der Unterstützung recht vieler Fachgenossen. Wenn Jeder derselben sich die Mühe geben wolte, nur das zu prüfen, was ihn selber betrifft, so ist eine Kontrolle ohne übergrosse Mühe möglich und durch Mittheilungen des Beobachteten wird allen Lesern des Handbuches ein wesentlicher Dienst geleistet.

F. Beilstein,

Professor am technologischen Institut in St. Petersburg.

Er gehe sich der Hoffnung hin, fügt der Vorsitzende hinzu, dass dem Wunsche des Hrn. Beilstein in recht ausgiebiger Weise von den Fachgenossen Rechnung getragen werden möge. Es handle sich hier um die Förderung eines Werkes, für welches die Wissenschaft dem Verfasser zu höchstem Danke verpflichtet sei. Nichts spreche mehr für den Werth des Buches als die kurze Frist, nach welcher bereits eine neue Auflage erforderlich geworden sei.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, sei er in der glücklichen Lage, der Gesellschaft eine freudige Kunde mitzutheilen. Die Versammlung habe ohne Zweifel aus den Zeitungen von dem furchtbaren Unfalle

Kenntniss genommen, durch welchen das Leben eines hervorragenden Ehrenmitgliedes der Gesellschaft bedroht gewesen sei. Sir Fredrick Abel, der Chef der chemischen Abtheilung im Arsenal zu Woolwich, befand sich in einer Entfernung von etwa 30 Schritten von der Stelle, wo eine Quantität von 1000 Kilo Schiessbaumwolle explodirte. Er wurde zu Boden geschleudert und von umherfliegenden Steinen mehrfach verwundet. Glücklicher Weise sei keine der Verwundungen gefährlicher Art und die Heilung nehme, wie aus einigen heute eingetroffenen Zeilen des sich rasch Erholenden hervorgehe, einen befriedigenden Verlauf. Sir Fredrick schreibe seine fast wunderbare Rettung zumal dem Umstande zu, dass ein starker Wind von der Stelle, wo er sich befand, nach dem Heerde der Explosion hin wehte.

Die Anwesenden beauftragen auf Vorschlag des Hrn. Liebermann den Vorsitzenden, dem geschätzten Ehrenmitgliede der Gesellschaft die herzlichsten Glückwünsche der Versammelten auszudrücken.

Schliesslich legte der Vorsitzende einen, $\frac{1}{2}$ Kilo wiegenden Barron von Magnesium vor, welches auf elektrolytischem Wege, aber nach einem besonderen Verfahren, von Hrn. Adolf Grätzel in Hannover aus Carnallit gewonnen worden sei. Das Metall zeichnet sich durch seine grosse Reinheit und namentlich durch die Abwesenheit von Natrium aus, welches das bisher in den Handel gebrachte Metall fast immer enthalten habe. Das elektrolytisch gewonnene Metall entwickelt aus kaltem Wasser keinen Wasserstoff.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Otto Wilhelm Fischer,	}	Wien;
Dr. Alexander Mandl,		
Willibald Vinier,		
Lazar Ehrenburg,		Wiesbaden;
Eduard Buchner,	}	München;
Ehrenfried Corleis,		
Jos. Gibbons,		Bonn;
Gortoff, Alexander	}	St. Petersburg;
Kessler, Alexander		
Rizza, Benvenuto		
A. Sivoloboff,	}	Moskau;
A. Aleetin,		
T. P. Kingsford,		Oswego;
Paul Georgievitsch,		Neusatz;
Otto Stadler,		Zürich;
A. Calmann,		München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

R. M. Lewis, M. A. Downing College, Cambridge (durch H. Michaelis und A. Sheridan Lea);

Eug. Bergent, Fabrikant in Passau (durch C. Lindner und Adolf Ott);

Dr. Eugen Prior, { Nürnberg (durch R. Lindhorst und
Dr. Kopp, { S. Gabriel);

Alphonse Lamal, Lourain, 10 rue des Moutous (durch L. Henry und J. Biedermann);

Howard V. Frost, { Boston, Mass. U. S. A. (durch
George R. Underwood, { L. M. Norton
F. J. Smith, { und W. S. Allen);

Charles O. Prescott, {

Dr. O. Sigel, Apotheker in Stuttgart (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

S. Eliasberg, Assistent, { Aachen } durch A. Classen
H. Engelhardt, { und W. Halber-

J. Bongarten, Apotheker, Herzogenrath } stadt);

James Dobbie, M. A. D. Sc. Demonstrator, chemical Laboratory University of Glasgow [Schottland] (durch H. Ost und M. Guwan);

Hermann Smith, Assistent des Hrn. Prof. Gibbs, Cambridge, Mass. (durch T. H. Norton und Ferd. Tiemann);

A. Verneuil, 34 rue Dauphine, { Paris (durch G. Bémont
G. Ponchet, 6 quai Henri IV., { und A. Etard).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. *Rivista di chimica medica et farmaceutica, tossocologia, farmacologia e terapia.* Diretta da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. I (1883), Vol. II (1884). No. 1 u. 2. Torino.
382. Husemann, August, A. Hilger und Th. Husemann. *Die Pflanzenstoffe.* 2. Aufl. 4. (Schluss-) Lieferung. Berlin 1884.
1611. Carruthers, G. T. *The unity of matter: being thoughts on the nature, weight and expansion of gases.*
1612. Herrmann, Albert. *Ueber sogenannte ungesättigte Säuren.* Inaug.-Diss. Zürich 1883.
1613. Meyer, Paul J. *Die Milchsäure.* Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

i. V.

Eng. Sell.

Mittheilungen.

128. W. W. J. Nicol: Die Molekularvolumen von Salzlösungen.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Es sind viele Versuche gemacht worden, um den Zusammenhang zwischen der Composition eines Salzes und seinem Molekularvolumen festzustellen: allein alle Bestrebungen, die Existenz eines Gesetzes für feste Körper ähnlich demjenigen von Kopp für organische Flüssigkeiten zu beweisen, haben nur theilweisen Erfolg gehabt. Dies ist grösstentheils verursacht dadurch, dass die Molekularcohesion der verschiedenen Salze keine gleichartige ist, und die Molekularzwischenräume nicht vergleichbar sind, sondern innerhalb weiter Grenzen variiren. Nur bei den streng isomorphen Salzen haben die Molekularzwischenräume dieselbe Grösse.

In einer von mir veröffentlichten Schrift¹⁾ habe ich die Resultate verschiedener Experimente über die Molekularvolumen verschieden concentrirter Salzlösungen angegeben, und gezeigt, dass die Differenz im Molekularvolumen der Lösung, welche im Falle von 10 Kalium- und Natriumsalzen das Ersetzen des einen Metalls durch das andere, oder eines Salzradikals durch ein anderes hervorbringt, immer eine constante war. Die nachfolgende Tabelle illustriert das Gesagte.

(K---Na)Cl	= 10.0	10.48
(K---Na) $\frac{SO_4}{2}$	= 10.39	10.44
(K---Na)NO ₃	= —	10.36
(K---Na)ClO ₃	= —	10.56
(K---Na)OH	= 10.06	—
K(NO ₃ ---Cl)	= 10.98	11.4
Na(NO ₃ ---Cl)	= 11.28	11.51
K(Cl--- $\frac{SO_4}{2}$)	= 8.55	8.91
Na(Cl--- $\frac{SO_4}{2}$)	= 8.49	9.2
K(ClO ₃ ---Cl)	= 18.82	—
Na(ClO ₃ ---Cl)	= 18.41	—

¹⁾ Phil. Mag. August 1883.

»Die Volume der obigen Elemente und Elementegruppen sind also unabhängig von den Verbindungen, in welchen sie sich befinden, vorausgesetzt, dass das Volum in einer wässrigen Lösung und unter gleichen Umständen bestimmt wird. Ferner, wenn Salze in Wasser gelöst werden, so sind die Molekularzwischenräume annähernd coextensiv, und darum ist es möglich die relativen Molekularvolumen der Salze selbst festzustellen.«

Ich habe auch eine Erklärung der Variation (nie um eine Einheit) in den oben angeführten Differenzen gegeben. Diese Variation hat seine Ursache in der verschiedenen Löslichkeit der Salze und kann der Concentration der verschiedenen Lösungen proportionell sein oder nicht. Zum Schluss erwähnte ich, dass diese Versuchsmethode auch auf alle in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten löslichen Substanzen ausgedehnt werden kann.

Die obigen Schlüsse sind inzwischen von zwei späteren Beobachtern bestätigt. Der erstere davon, Groshans¹⁾, hat die Resultate von Kremer's und Anderen benutzt und die Molekularvolumen verschiedener Salzlösungen berechnet; von diesen subtrahirt er das als constant angenommene Volum des Wassers und erzielt den sogenannten »Rest«, das Volum des gelösten Salzes; dieses zieht er von dem Molekulargewicht ab und vergleicht die Zahlen:

$$(\text{Molekulargew.} - r) - (\text{Molekulargew.} - r') = \Delta,$$

welches constant ist, ebenso wie meine Differenzen constant waren: $(r - r') = \Delta$. Er hat keine der Salze verglichen, mit denen ich meine Versuche machte, aber seine Beispiele lassen keinen Zweifel über die allgemeine Richtigkeit meiner Angaben.

Bender²⁾ hat eine lange Schrift publicirt, um die Genauigkeit der sogenannten Densitätsmodulen von Favre und Valson darzulegen: dieselben geben an, dass, wenn Lösungen verschiedener Salze, welche in 1000 ccm der Lösung eine gleiche Anzahl von Molekulan (in Grammen) gelöst enthalten, verglichen werden, so ergiebt die Differenz in ihrer Densität dividirt durch die Anzahl der Molekulan das Densitätsmodul, welches oder eine mehrfache Zahl desselben zu der Dichte des einen Salzes addirt oder davon subtrahirt werden muss, um die Dichte des andern zu erzielen. Dies ist genau dasselbe Resultat, zu dem ich gekommen bin, nur ist es anders ausgedrückt und zum grossen Theil ungenau und unzuverlässig, weil die Wassermenge, in welcher die verschiedenen Salze gelöst werden, keine Constante ist.

¹⁾ Wiedemann's Annalen. November 1883.

²⁾ Wiedemann's Annalen. December 1883.

Bender schliesst seinen Aufsatz mit den folgenden Worten:

»und in die schwierigen Verhältnisse organischer Verbindungen einzudringen, von welchen zu erwarten steht, dass die Radicale derselben ebenfalls mit constanten Modularwerthen in irgend welches Lösungsmittel eintreten.«

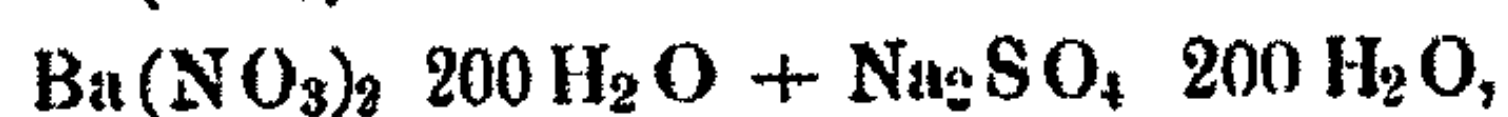
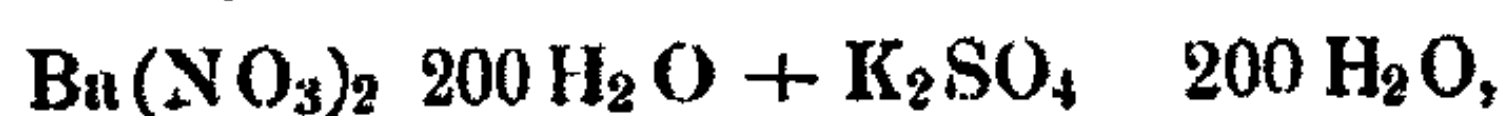
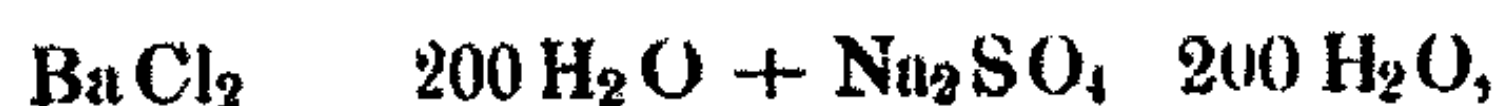
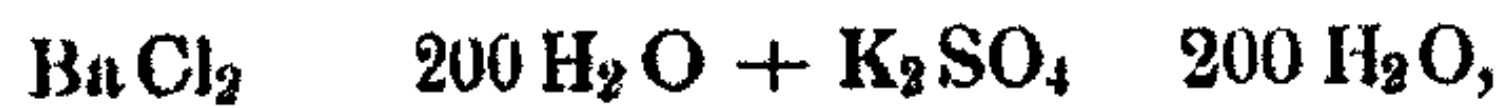
Er bestätigt damit sehr deutlich meinen Schlusssatz:

»Diese Versuchsmethode über die Molekularvolumen von Salzen lässt sich höchst wahrscheinlich auf alle organischen Körper ausdehnen. — — — Es ist nicht nothwendig, dass solche Lösungen wässerige sind.«

Ich fühle mich völlig berechtigt das folgende Gesetz aufzustellen:

Bei verdünnten Lösungen (1 Aequivalent auf 100 Wasser oder mehr) ist das Volum eines Metalls in einem Salze unabhängig von dem Säureradical, mit welchem es in Verbindung ist, und umgekehrt.

Diesen Punkt beabsichtige ich vermittelt der in Doppelzersetzung von einem Niederschlag begleiteten Volumveränderung ferner zu beobachten. Ich habe schon gefunden, dass innerhalb des möglichen Fehlers meiner jetzigen Versuchsmethode die Volumveränderung bei



eine constante ist.

Auf diese Weise wird es auch möglich sein, die schon vielseitig angeregte Frage zu lösen: Kann das Krystallwasser von dem Wasser, in welchem das Salz gelöst ist, unterschieden werden? Meine seitherigen Experimente führen mich zur Ansicht, dass man es nicht unterscheiden kann, dass es aber möglich ist Constitutionswasser in einer Lösung zu erkennen.

Birmingham.

Mason College Laboratorium.

129. F. Urech: Untersuchungen über den Vorgang der Reduktion alkalischer Kupferlösung durch Dextrose.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Da die allmähliche Einwirkung von Ammoniak und alkalischen Erden auf reducirende Zuckerarten als Thatsache bekannt¹⁾ ist, und ich diejenige von Natronhydrat nach Ausscheidung alles Kupfers in Mischungen von Fehling'scher Lösung mit überreaktionsäquivalenter Menge Invertzucker noch zeitlich gemessen habe, so kann angenommen werden, dass auch in reduktionsäquivalenter Mischung zwei Basen auf die reducirende Zuckerart zur Einwirkung kommen; die eine, Natronhydrat, bleibt in grossem Ueberschuss, während Kupferoxydhydrat im Verlaufe der Reaktion verschwindet. Statt einlässlicher Discussion über gleichzeitige oder successive Einwirkung beider Basen stelle ich hier der Kürze wegen nur die Fragen voran, deren Beantwortung ich durch folgende Untersuchungen anstrebte: Findet bei dem sehr verschiedenen Verhalten beider Basen eine Vertheilung des Zuckers auf sie statt in für Cuprid reduktionsäquivalenter Mischung, oder wird er nur von Kupferoxydhydrat zersetzt, oder tritt eine combinirte Einwirkung beider Basen ein? Eine gesonderte Einwirkung des Alkalis ist schon früher aus den Variationen im Reduktionswerthe je nach Temperatur und Concentration vorausgesetzt worden²⁾ und ich beobachtete, dass Mischungen, die nach dem vorgeschriebenen titrimetrischen Verfahren (allmählicher Zusatz von etwa 1 procentiger Zuckerlösung zu siedender Fehling'scher Lösung) reduktionsäquivalent sind, es bei gewöhnlicher Temperatur, wo also wegen der viel längeren Reaktionsdauer ein enorm längeres Vermischtsein der Ingredienzien statt hat, nicht mehr genau sind, es waren die Mischungen mit Invertzucker nach monatelangem Stehen immer noch bläulich gefärbt und eine weitere Ausscheidung von Kupferoxydul fand auch beim Erhitzen zum Sieden nicht mehr statt, es konnte also die unvollständige Reduktion nicht etwa den Grenzzustand eines für niedere Temperatur nur partiellen Umsatzes vorstellen. Auch beim Zusammenmischen beider Ingredienzlösungen auf einmal, sei es in schon erhitztem Zustande oder von gewöhnlicher Temperatur und darauffolgendem Erhitzen zum Sieden, zeigte sich eine Variation im Reduktionswerthe; dieselbe kann in beiden letzteren Fällen nur am Kupferüberschuss bestimmt werden, weil Zucker durch Alkalilösung bei Siedetemperatur sehr rasch in gegen Cuprid reduktionsunfähige

¹⁾ Scheibler, diese Berichte XVI, 2484; Kiliani, diese Berichte XVI, 2625.

²⁾ Tollens, diese Berichte XI, 2080.

Verbindungen übergeführt wird. Diese Abweichungen vom titrimetrischen Reduktionswerthe werden ihren Grund haben entweder in qualitativer Aenderung der chemischen Umsetzungsgleichungen, oder in einem mit der Temperatur sich ändernden Geschwindigkeitsverlaufe einer die Hauptreaktion (1) begleitenden Nebenreaktion (2), nämlich der Einwirkung von Alkali auf Zucker, ersteres wird für weit auseinander liegende Temperaturzustände stattfinden, während für Temperaturabstände, oder für abgeänderte Mischungsweisen, für welche die chemischen Reaktionsgleichungen dieselben bleiben, doch noch Variationen in der Differenz der Geschwindigkeitsconstanten von (1) und (2) statthabe. Die Geschwindigkeit nimmt für beide Reaktionsgruppen wie allgemein mit steigender Temperatur zu, aber möglicherweise nicht nur unter Veränderung des Parameters der Zeitfunktion, sondern so, dass bei höherer Temperatur die Differenz zwischen verbrauchtem Zucker durch Alkali allein und durch alkalische Kupferoxydhydratlösung eine andere ist als bei niedriger. Ich versuchte zunächst aus den zeitlichen Bestimmungen des Reaktionsverlaufes bei gewöhnlicher Temperatur Beweismaterial für jene Anschauungen oder sonst welche Andeutungen zu gewinnen, denn obschon es ohne Zweifel einfachere chemische Reaktionen giebt, die für eine gründliche Erforschung ihrer chemischen Mechanik zugänglicher sind, so ergaben mir mit den Versuchszahlen für Dextrose unternommene Calculationen Annäherungen an die für Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten auf Grundlage der Gesetze der Massenwirkung von Berthelot und Hood entwickelten und von Warder, Vant Hoff, Ostwald und Anderen durch experimentelle Bestimmungen als schon für viele Fälle zutreffend und wenigstens für den Anfang der mechanischen Erkenntniss chemischer Reaktionen als sehr brauchbar erwiesenen Gleichungen, sodass mir das Gesetzmässige, das die Geschwindigkeit dieser Reaktionen beherrscht, das wäre die Natur des von den Affinitätsgrössen bedingten Reaktionsverlaufes nicht ganz verdeckt, sondern dessen Formulirung ausführbar erschien. Für Mischungen von reduktionsäquivalentem alkalischem Seignettesalz-Cupridsulfat-Complex und Zucker könnte die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{-du}{dt} = a, u v, \text{ woraus } a, = \frac{u_0 - u}{u_0 u t} \quad (2)$$

annäherungsweise zulässig sein,¹⁾ aus meinen weiter unten folgenden Serienwerthen berechnet sich aber damit $a,$ nicht als eine Constante, sondern wächst mit fortschreitender Reaktion, es muss also ein beschleunigendes Moment mitwirken, und ein solches kann in einer besondern, so zu sagen vorbereitenden Einwirkung von Alkali auf

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1363.

Zucker bestehen, letzterer Vorgang, für sich allein betrachtet, entspräche demjenigen Fall, wo ein Ingredienz während des ganzen Reaktionsverlaufes immer in grossem Ueberschuss vorhanden und daher als constante Masse zu setzen ist,¹⁾ es gilt dafür die Gleichung

$$-\frac{du}{dt} = au, \text{ woraus } a = \frac{\log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \right)}{t} \quad (1)$$

wie z. B. auch angenähert für den Uebergang von polymolekularem Milchzucker in monomolekularen durch Wasser, also ohne einen eigentlich chemischen Eingriff, und für den Uebergang der superbirotirenden Glucose aus Honig in die normal rotirende (worüber ich nächstens in diesen Berichten meine Bestimmungen publiciren werde), auch die Geschwindigkeit, womit wässriges Alkali allein in grossem Ueberschuss auf die Zuckerarten wirkt, nähert sich dieser Formel, aus letzterem ziehe ich aber nicht den Schluss, dass in der Fehling'schen Lösung Alkali in dem Maasse völlig auf Zucker einwirke, wie für sich allein, sondern nehme nur an, dass es den Zucker dem Hauptbetrage nach für die oxydirende Wirkung des Cupridsalzes mit der Geschwindigkeit der Gleichung (1) $-\frac{du}{dt} = au$, woraus $u_0 - u = u_0 + \text{Num.} [\text{Num.} (\log a + \log . \log 2.71828 + \log t) - \log u_0]$ verändere und nur einen kleinen Antheil davon durch Zersetzung reduktionsunfähig mache. Die Gesetzesformel für die Geschwindigkeit mit welcher überschüssiges Alkali auf Zucker wirkt in der Fehling'schen Lösung wäre demnach mitinbegriffen in derjenigen für die Geschwindigkeit, mit welcher die Reduktion alkalischer Kupferlösung durch reduktionsäquivalente Dextrosemenge stattfindet. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydal wäre somit eine Resultirende einer Wirkung von Alkali und alkalischer Kupferlösung auf Dextrose, sie ist nicht von der Formel (1) allein beherrscht, es sind auch die aus den Werthen der Serie nach dieser Formel berechneten Werthe von a nicht konstant, sondern nehmen mit fortschreitender Reaktion ab, weil letztere andererseits wieder von der Formel (2) für reaktionsäquivalentes Mischungsverhältniss belangt wird. Als Stütze dieser Hypothese betrachte ich folgendes Ergebniss: Ich berechnete den Reaktionswerth u beziehungsweise $u_0 - u$ sowohl nach Gleichung (1) mittelst einer Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten, die ich aus den Serienwerthen für Einwirkung von Alkali auf Dextroslösung — über diese und dahin gehörende Bestimmungen wird eine besondere Mittheilung folgen — entnommen habe, als auch nach Gleichung (2) mittelst eines für a , eingesetzten Werthes, der aus der Serie von Parallelbestimmungen für Einwirkung von Fehling'scher Lösung abgeleitet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 762.

war, und es ergab sich wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt das arithmetische Mittel beider u als ziemlich übereinstimmend mit den experimentell gefundenen Werthen von u , das sind die nach dem zugehörigen Zeitintervall durch Dextrose noch nicht reducirten Procente Cupridsalz. Es enthält Kolonne

- I) die Zeitdauer in Stunden;
- II) die nach Gleichung (2) berechneten Procente von u mittelst $\alpha_1 = 0.0001122$;
- III) die nach Gleichung (1) berechneten Procente von u mittelst $a = 0.01122$;
- IV) das arithmetische Mittel von II und III;
- V) die durch Versuchsserien gefundenen Procente von u bei 12.5°C .

Bemerkt sei noch, dass die numerischen Werthe von a und a_1 , die sogenannten Geschwindigkeitconstanten kein gegenseitiger Maassstab sind für die ganze Reaktionsdauer, d. i. den Zeitverbrauch für den Verlauf von Reaktionen mit äquivalenten Ingredienzmengen und von solchen mit einem constanten Ueberschuss des einen Ingredienztes.

I.	II.	III.	IV.	V.
3	96.81	96.70	96.75	97.98
7	92.75	92.47	92.61	93.96
13	87.26	86.46	86.86	86.36
21	80.90	79.01	79.97	77.98
31	74.24	70.57	72.41	70.03
51	63.65	56.46	60.05	59.45
79	53.17	41.25	47.21	45.96
123	42.02	25.11	33.61	32.82
195	31.37	11.26	21.31	20.83
291	23.48	3.84	13.66	12.77
411	17.82	0.99	9.23	9.21
564	13.65	0.178	6.91	8.00

Die Eintragung dieser Tabelle in ein Curvennetz zeigt vier ähnlich gestaltete Curven, von denen die zu IV. und V. gehörenden nahezu sich decken und etwa die Mitte einnehmen zwischen der steileren (III.) und der tiefer liegenden (II.).

Auch das Ergebniss einer entsprechenden Berechnungsweise einer Parallelserie mit Milchzucker stimmt mit jener Auffassung des Reduktionsvorganges überein, hingegen war die Bewährung derselben

an Serien mit Invertzucker bis jetzt noch nicht gelungen, was aber nicht auffallend ist, da das Auffinden der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten dadurch sehr complicirt wird, dass Invertzucker eine Mischung zweier sehr ungleich schnell reducirender Zuckerarten ist. Vorläufig merke ich hier an, dass nach meinen Bestimmungen die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchsucker sowohl für Alkalilösung allein als auch für Fehling'sche Lösung abnimmt, in letzterer ist sie überhaupt grösser als in purer Alkalilösung von gleicher Concentration.

Tübingen, den 6. März 1884.

130. W. Trzciński: Ueber das Condensationsprodukt von β -Naphthol und Benzaldehyd.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner Mittheilung über die Melinoïntrisulfonsäure¹⁾ habe ich angegeben, dass dieselbe leicht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure des aus β -Naphthol und Benzaldehyd erhaltenen Produktes sich bildet. Dieses Produkt habe ich jetzt näher untersucht.

Zu seiner Darstellung wurden, wie früher, 3 Gewichtstheile β -Naphthol und 1.5 Gewichtstheile Benzaldehyd in 1.5 Gewichtstheilen Alkohol in der Wärme gelöst und hierauf mit 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure allmählich versetzt. Das nach vollendeter Einwirkung abgeschiedene Produkt wird nach 4—5maligem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten; auch durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, worin der Körper sehr leicht löslich ist, kann er ebenfalls rein erhalten werden. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellten Präparate schmolzen constant bei 190 bis 191° (uncorr.), verloren nach dem Trocknen im Exsiccator bei 110° nichts mehr an Gewicht und ergaben bei der Elementaranalyse Zahlen, die zu der empirischen Formel $C_{65}H_{46}O_3$ führen.

	Gefunden		Für die obige Formel berechnet
	I.	II.	
C	89.46	90.04	89.67 pCt.
H	5.24	5.29	5.05 »

- I. Aus Chloroform umkrystallisirt.
II. Aus Benzol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2839.

Der Körper krystallisiert in schönen, mikroskopischen, rhombischen Tafeln. In Alkohol und Aether ist er unlöslich; auch in wässriger oder alkoholischer Kalilauge löst er sich, selbst beim Kochen, nicht. Mit Essigsäureanhydrid gekocht löst er sich auf, krystallisiert aber beim Erkalten unverändert aus. Nach alledem scheint die Substanz keine freien Hydroxyle mehr zu enthalten.

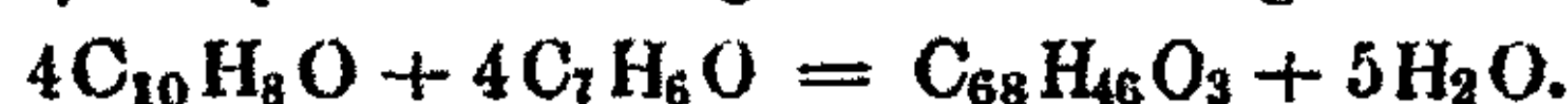
Bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf die Lösungen der Substanz entstehen, unter reichlicher Entwicklung von Brom- resp. Chlorwasserstoff, Substitutionsprodukte. Leider konnte ich sie, wegen ihrer grossen Unbeständigkeit, nicht in für Analysen hinreichend reinem Zustande erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, geht dieser Körper, wie schon früher angegeben, leicht in die Melinoätrisulfonsäure über. Mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich der Körper leicht auf unter Bildung eines nitrirten Derivates, das durch Wasserzusatz als gelber, amorpher Niederschlag gefällt wird. Dieser Niederschlag wurde in heisser, concentrirter Essigsäure gelöst, und das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt, das unter dem Mikroskop aus ganz homogenen, kugeligen Gebilden bestand, nach dem Trocknen analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich mit der Formel $C_{34}H_{17}(NO_2)_7O_2$ überein.

	Gefunden	Für die Formel $C_{34}H_{17}(NO_2)_7O_2$ berechnet
C	52.50	52.37 pCt.
H	2.79	2.18 „
N	12.19	12.58 „

Wie die empirische Formel des Condensationsproduktes aus β -Naphthol und Benzaldehyd zeigt, ist seine Zusammensetzung eine etwas andere als die des von Baeyer erhaltenen Körpers $C_{34}H_{26}O_3$ ¹⁾. Allerdings wird von Baeyer nicht ausdrücklich angegeben, ob er sein Produkt aus α - oder β -Naphthol dargestellt habe. Wie ich gesehen habe, giebt α -Naphthol mit Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen wie β -Naphthol nur harzige Produkte.

Meinen Analysen zufolge findet die Condensation zwischen Benzaldehyd und β -Naphthol nach folgender Gleichung statt:



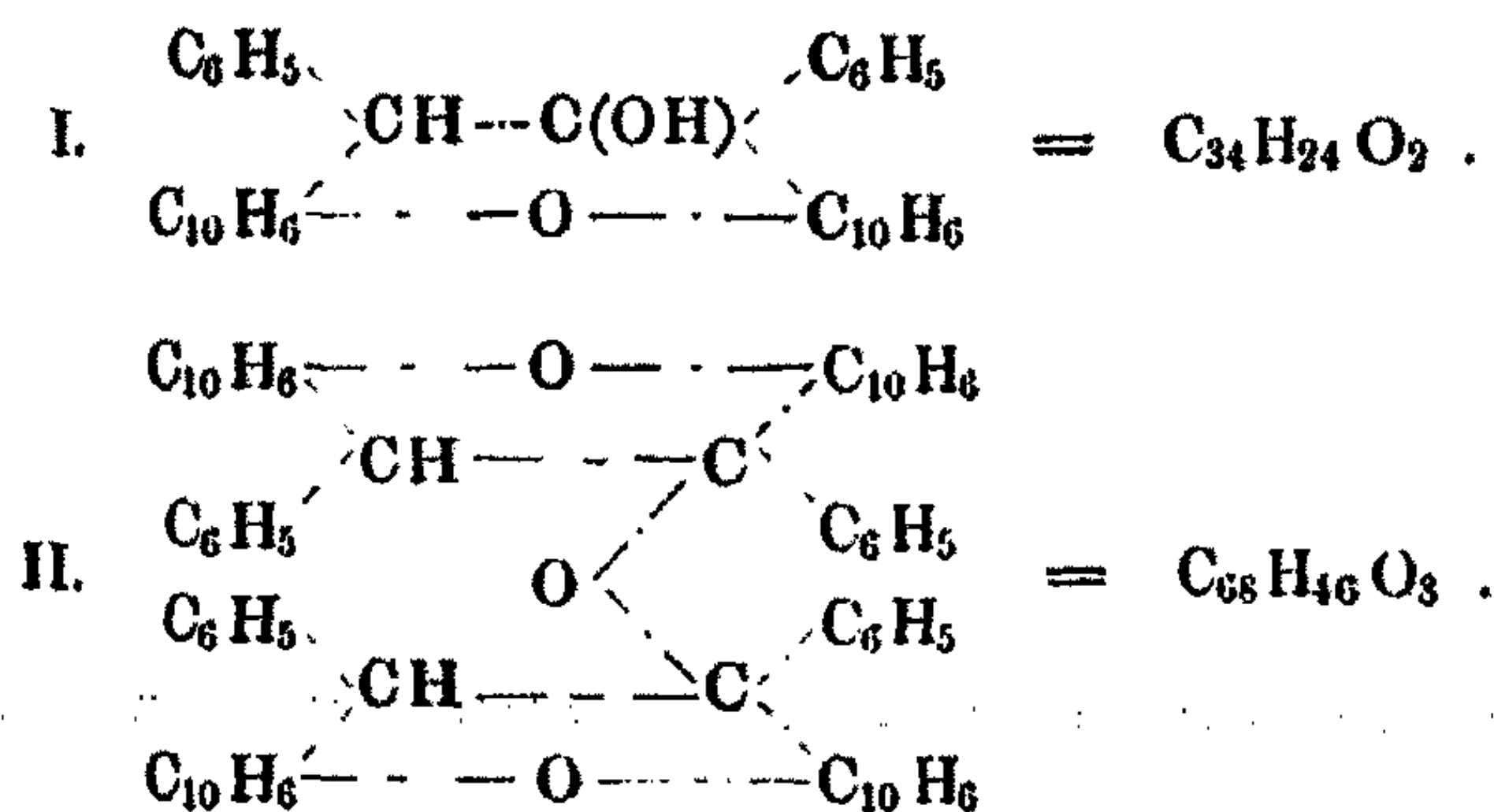
Allem Anscheine nach verläuft diese Reaktion in zwei Phasen, indem zunächst, entsprechend der Gleichung:



entsteht, dem auch die Zusammensetzung des Nitroproduktes ent-

¹⁾ Diese Berichte V, 281.

sprechen würde. In der zweiten Phase würde unter Austritt von einem Molekül Wasser aus 2 Molekülen der obigen Verbindung der Körper $C_{68}H_{46}O_3$ resultiren. Die wahrscheinlichste Constitution dieser Verbindungen lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:



Es verläuft also die Condensation zwischen β -Naphthol und Benzaldehyd, was die Zahl der auf einander reagirenden Moleküle des Aldehyds und Naphthols betrifft, analog den von Baeyer beschriebenen Condensationen der Aldehyde mit Phenolen¹⁾ (Benzaldehyd und Pyrogallussäure, Salicylaldehyd und Pyrogallussäure, Benzaldehyd und Naphthol), ferner der von Michael angegebenen Benzaldehydresorcinharzbildung²⁾ und der von mir beobachteten Melinoïnbildung (resp. seiner Sulfonsäure).

In allen diesen Fällen tritt Condensation einer gleichen Anzahl Moleküle aromatischer Aldehyde und Phenole unter Austritt wechselnder Moleküle Wasser ein, im Gegensatz zu den von Etti³⁾ angegebenen Condensationen des Vanillins und der Oxyaurinbildung⁴⁾.

Bern. Laboratorium des Prof. Nencki.

¹⁾ Diese Berichte V, 281.

²⁾ Diese Berichte XVII, 21 (Referat).

³⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXXVI, II. Abth., Jahrg. 1882, S. 557.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2841.

181. A. Bourquin: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Salicyl- und Paraoxybenzaldehyd.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Anlässlich der Untersuchungen über die Condensation der aromatischen Aldehyde mit Phenolen, welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, war es von Interesse zu erfahren, wie die beiden Oxybenzaldehyde selbst gegen wasserentziehende Mittel sich verhalten würden. Ich habe daher auf Wunsch von Professor Nencki die Condensationsprodukte, welche aus den beiden obigen Aldehyden, beim Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entstehen, dargestellt und analysirt. Zu dem Zweck wurden 3 Gewichtstheile Chlorzink in 2 Gewichtstheilen käuflichen Eisessigs in der Wärme gelöst, zu der Lösung ein Gewichtstheil Salicylaldehyd zugesetzt und die Schmelze kurze Zeit im Sieden, bei etwa 145°, erhalten. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst Salicylaldehyd leicht verharzt. Nach einigen Minuten, sobald eine herausgenommene Probe durch Wasserzusatz in rothen Flocken abgeschieden wird, lässt man erkalten, giesst die Schmelze in viel Wasser und wäscht den abgeschiedenen rothen Niederschlag auf dem Filter gut aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in verdünnter (etwa 2 pCt.) Natronlauge gelöst und in die schön violette Lösung schweflige Säure eingeleitet. Anfangs wird dadurch der Farbstoff gefällt; sobald jedoch schweflige Säure im Ueberschuss eingeleitet wird, löst sich der Farbstoff von Neuem mit rother Farbe auf. Die Lösung wurde jetzt filtrirt, der Farbstoff aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen. Dieses so bereitete Condensationsprodukt des Salicylaldehyds ist ein hellrothes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Aether und Chloroform; löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme; leicht löslich in fixen und kohlensauren Alkalien mit violettrother Farbe. Zur Elementaranalyse wurde das nach dem Reinigen mit Natronbisulfit mit Salzsäure gefällte, bei 100° getrocknete Präparat verwendet. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
	I.	II.	
C	74.40	74.47	74.34 pCt.
H	4.66	4.69	4.42 »

Mit Essigsäureanhydrid giebt dieser Körper ein Acetylderivat, das auf folgende Weise dargestellt wurde: 3 gr des Farbstoffes wurden mit 12 gr Essigsäureanhydrid 1½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, sodann die heiss filtrirte Lösung mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, wobei das entstandene Acetylprodukt

als ein gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag sich abscheidet. Dieser Niederschlag gut mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet ergab mit der Formel: $C_{14}H_9O_3(C_7H_5O)$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.49	71.64 pCt.
H	4.69	4.69 »

In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist diese Substanz unlöslich, dagegen löst sie sich ziemlich leicht in Chloroform. Von Alkalien wird sie ebenfalls leicht gelöst, doch tritt gleichzeitig Verseifung ein, so dass durch Säurezusatz nur die Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ in rothen Flocken ausgefällt wird.

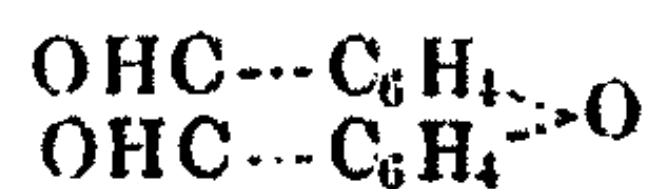
Paraoxybenzaldehyd verhält sich gegen in Eisessig gelöstes Chlorzink beim Erwärmen genau so wie Salicylaldehyd. Das durch Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt bildet ebenfalls rothe amorphe Flocken, die in Alkohol sowie in Alkalien mit violetter Farbe löslich sind und daraus durch Säuren unverändert abgeschieden werden. Von dem aus Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsprodukte unterscheidet sich dagegen dieser Farbstoff dadurch, dass er in Alkalibisulfit sich nicht löst und weder durch Chloracetyl noch durch Essigsäureanhydrid acetyliert wird. Seine Zusammensetzung entspricht ebenfalls der empirischen Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	74.40	74.37 pCt.
H	4.61	4.42 »

Die Condensation dieser beiden aromatischen Oxyaldehyde unter dem Einflusse von Chlorzink geschieht demnach nach der Gleichung:



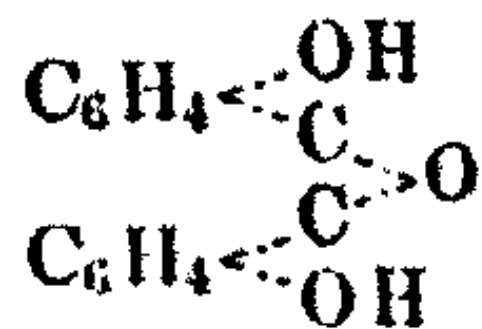
Wie man sieht, sind die beiden Condensationsprodukte sowohl dem Benzoylsalicylaldehyd $C_6H_5-CO-O-C_6H_4-COH$, als auch dem von Ettlign, Cahours und Perkin dargestellten und von dem letzteren Autor als Disalicylwasserstoff bezeichneten Verbindung isomer. Perkin¹⁾ nimmt an, dass dem Disalicylwasserstoff die Constitutionsformel:



zukommt. Unter der Voraussetzung, dass die einfachste aus den Analysen berechnete Formel $C_{14}H_{10}O_3$ die wahre Zusammensetzung der von mir aus Salicyl- resp. Paraoxybenzaldehyd mittelst Chlorzink erhaltenen Körper ausdrückt, was vorläufig als unbewiesen hingestellt werden muss, könnte man annehmen, dass die Condensation zweier

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 300.

Aldehydmoleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser zur Bildung einer glycidartigen Verbindung führe und dass vielleicht den von mir analysirten Produkten die Constitutionsformel:



entspricht.

Leider sind die beiden Verbindungen wenig reaktionsfähig, und es gelang mir nicht, mittelst Brom, Chlor oder Salpetersäure gut charakterisierbare Derivate darzustellen.

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

182. H. Salkowski: Ueber die isomeren Oxyphenylessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu Münster.]
(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einigen Jahren fand ich in Gemeinschaft mit meinem Bruder in den Fäulnisprodukten des Harns, später in denen verschiedener Eiweisssubstanzen eine aromatische Säure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, auf und erkannte dieselbe bald darauf als die zur Zeit noch fehlende *p*-Oxyphenylessigsäure¹⁾. Nachdem das schon damals beabsichtigte Studium der isomeren Oxyphenylessigsäuren durch äussere Umstände einen längeren Aufschub erlitten hat, habe ich es vor einiger Zeit aufgenommen und mein Augenmerk zunächst auf die Darstellung der *m*- und *o*-Oxyphenylessigsäure gerichtet. Namentlich schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob die letztere Säure nach Art der Salicylsäure (?), Melilotsäure und *o*-Cumarsäure ein inneres Anhydrid oder Lacton zu bilden vermag, besonders mit Rücksicht darauf, dass Carboxyl und Hydroxyl in ihr gerade diejenige relative Lage einnehmen mussten, welche wir in den γ -Oxysäuren, an denen die Lactonbildung bisher vorwiegend beobachtet ist, annehmen.

Die *p*-Oxyphenylessigsäure ist zuerst aus der *p*-Nitrophenylessigsäure durch Ueberführung in Amidosäure und Behandlung derselben mit salpetriger Säure erhalten worden. Ebenso wohl lässt sie sich jedoch aus ihrem Nitril, dem *p*-Oxybenzylcyanid (s. unten) gewinnen und diesen Weg wählte ich zur Aufsuchung der isomeren Säuren, weil er auch in der *o*-Reihe Aussicht auf Erfolg bietet, während die Reduktion der *o*-Nitrophenylessigsäure²⁾ bekanntlich sogleich zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1438.

²⁾ Bedson, Chem. Soc. J. 37, 90.

Oxindol führt, welches mit salpetriger Säure Nitrosooxindol liefert. Die Darstellung des *o*-Oxybenzylcyanids hat mir indessen bisher nicht glücken wollen.

Zur Gewinnung der Oxybenzylcyanide ging ich von den Nitrobenzylcyaniden aus, die ich durch Nitriren eines grösseren Quantum (bis jetzt 2¼ kg) Benzylcyanid darstellte. Leider habe ich erst vor wenigen Tagen, nachdem ich die Eigenschaften derselben, insbesondere auch ihre Krystallform längst untersucht hatte, die unwillkommene Bemerkung gemacht, dass die Herren Gabriel und Borgmann laut einer kurzen Mittheilung in dem Ferienhefte des verflossenen Sommers¹⁾, welche meiner Aufmerksamkeit entgangen war, mit einer Untersuchung beschäftigt sind, welche die meinige in einigen Punkten berührt. Sie haben aus *m*- und *o*-Nitrobenzylalkohol *m*- und *o*-Nitrobenzylcyanid und daraus *m*- und *o*-Nitrophenylessigsäure nach demselben Verfahren dargestellt, nach welchem Cannizzaro²⁾ den Anisalkohol in eine mit der Anissäure homologe Säure, welche nach der jetzigen Terminologie *p*-Methoxyphenylessigsäure zu nennen ist, übergeführt hat. Dieser Umstand hat mich veranlasst, über meine noch nicht abgeschlossene Untersuchung die nachstehende Mittheilung zu machen, in welcher ich mich, um Collisionen zu vermeiden, auf wenige Angaben über die Nitrobenzylcyanide beschränken will. Ich spreche hier zugleich den Wunsch aus, dass mir das weitere Studium der Oxyphenylessigsäuren und der zu denselben führenden Oxybenzylcyanide überlassen bleiben möge.

Beim Eintragen von Benzylcyanid in das fünffache Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.50 bilden sich neben überwiegenden Mengen von *p*-Nitrobenzylcyanid nur sehr kleine Mengen der *o*- und *m*-Verbindung. Die Trennung geschah in essigsaurer Lösung durch systematische Krystallisation und zwar schied sich nach der *p*-Verbindung im Allgemeinen zunächst die *o*-, dann die *m*-Verbindung aus. Die Mutterlaugen enthalten ausserdem mindestens noch einen Körper, welchen ich in erheblicher Menge in Gestalt feiner Nadeln erhielt, die ungefähr den von W. H. Perkin³⁾ beobachteten Schmelzpunkt (45°) besaßen. Wie aus den Eigenschaften des *o*-Nitrobenzylcyanids hervorgeht, kann jene Substanz nicht, wie Perkin vermuthet, die *o*-Verbindung sein.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde sie zuerst in der *p*-Reihe durchgeführt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2064.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 243.

³⁾ Diese Berichte XVI, 340.

p-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(OH)_pCH_2.CN$, wird durch Erwärmen einer sauren Lösung von *p*-Amidobenzylcyanid mit der berechneten Menge Natriumnitrit sehr leicht erhalten und durch Ausschütteln der von reichlich ausgeschiedenem Harz (Azokörper?) getrennten Lösung mit Aether gewonnen (die Ausbeute betrug im Durchschnitt 53 pCt. der aus dem Amidocyanid berechneten). Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem. Die heisse wässrige Lösung scheidet es beim Erkalten ölförmig ab, aus der kalten krystallisiert es in grossen glänzenden Tafeln, die bei $69-70^\circ$ schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	72.25 pCt.
H	5.26	5.48
N	10.53	—

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird das *p*-Oxybenzylcyanid glatt in *p*-Oxyphenyllessigsäure vom Schmelzpunkt 148° übergeführt.

Mit Kalihydrat und Jodmethyl erwärmt, liefert das *p*-Oxybenzylcyanid einen flüssigen Methyläther, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure die oben erwähnte, von Cannizzaro beobachtete *p*-Methoxyphenyllessigsäure erhalten wurde. Mit der Untersuchung des Nitrierungsproduktes des *p*-Methoxybenzylcyanids bin ich beschäftigt.

Meta-Reihe.

m-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2)_mCH_2.CN$, bildet grosse, reich ausgebildete Krystalle, die dem monoklinen System angehören und bei 61° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.26	59.30 pCt.
H	3.70	3.77
N	17.28	17.32

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird es leicht in *m*-Nitrophenyllessigsäure übergeführt, deren Schmelzpunkt ich etwas höher als Gabriel und Borgmann, nämlich bei 120° , fand. Mit Zinn und Salzsäure erwärmt, liefert es das *m*-Amidobenzylcyanid als eine ölige, noch bei -17° nicht erstarrende Flüssigkeit. Wird dieselbe in verdünnter salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit gekocht, so entsteht, unter ganz minimaler Harzbildung:

m-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(OH)_mCH_2.CN$. Die ätherische Lösung desselben, durch Schütteln mit kohlensaurem Natron gereinigt, hinterlässt es beim Abdestilliren als ein Oel, das erst in einer Kältemischung erstarrt, dann aber bei $52-53^\circ$ schmilzt. Es ist in Alkohol und

Aether äusserst leicht löslich, reichlich auch in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Oeltropfen abscheidet, die erst durch Berührung mit der festen Substanz erstarren; alsdann krystallisirt es bei weiterem Verdunsten der Lösung in hübschen rhombischen Tafeln. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	72.32 pCt.
H	5.26	5.19 »

m-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH)_mCH_2COOH$, bildet sich in glatter Reaktion durch Erhitzen von *m*-Oxybenzylecyanid mit concentrirter Salzsäure und wird aus der verdünnten Lösung durch Aether ausgezogen. Die reine Verbindung schmilzt bei 129° . Sie ist in kaltem Wasser so leicht löslich, dass sie sich erst beim Eintrocknen der Lösung in festem Zustande ausscheidet, sehr leicht ebenfalls in Alkohol und Aether. Aus heissen Mischungen von Benzol und Ligroin krystallisirt sie in feinen Nadeln oder bei langsamer Bildung in derberen Kryställchen. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine anfangs violette, jedoch bald verblässende Färbung. Die Analyse einer nicht besonders gereinigten Probe ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	63.40 pCt.
H	5.26	5.09 »

Mit denselben Eigenschaften, nur etwas röthlich gefärbt, wurde der Säure auch durch Behandlung der *m*-Nitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Kochen des Filtrats bis zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, dann unter Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit gewonnen. Auch in diesem Falle war die Abscheidung harziger Substanzen bei der letzten Operation eine minimale.

Ortho-Reihe.

o-Nitrobenzylecyanid, $C_6H_4(NO_2)_oCH_2CN$, krystallisirt aus Eisessig in grossen, schön ausgebildeten Prismen, die dem rhombischen System angehören und bei 84° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.26	58.87 pCt.
H	3.70	3.76 »
N	17.28	17.41 »

Durch Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure wurde *o*-Nitrophenylessigsäure erhalten, welche durch ihren Schmelzpunkt (141°) und

die krystallographische Untersuchung der aus Alkohol gebildeten Krystalle¹⁾ identificirt wurde.

Wird die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt, so scheidet sich beim Erkalten des Reduktionsgemisches eine weisse Krystallmasse, wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz, aus. Es gelang mir nicht, aus der Lösung desselben nach dem für die Abscheidung der anderen Amidobenzylcyanide gewöhnlich benutzten Verfahren, d. h. Zusatz von Natriumhydroxyd in geringem Ueberschuss und Ausschütteln mit Aether, das freie *o*-Amidocyanid zu isoliren: die ätherische Lösung färbt sich sogleich dunkelgrün und hinterlässt beim Verdunsten, selbst im luftverdünnten Raum, einen schwärzlich violetten, amorphen Rückstand, der sich in Säuren nicht mehr vollständig und mit tief rother Farbe löst.

Die Isolirung des freien Amidocyanids wurde daher umgangen und die Lösung des Reduktionsproduktes direkt nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Verjagen des überschüssigen Gases (beim Eindampfen hinterlässt diese Lösung einen ganz farblosen und beständigen Rückstand) mit etwa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Natriumnitrit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Hierbei schied sich ein amorpher, brauner Körper in erheblicher Menge aus. Das Filtrat wurde mit Aether erschöpft, der Aether mit Sodalösung gewaschen und abdestillirt. Bei völliger Reinheit des angewendeten Nitrocyanids hinterblieb hierbei ein deutlich krystallisirter, blass bräunlicher Rückstand, der zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle, gelöst wurde. Aus der erkaltenden, sich zuerst milchig trübenden Lösung scheiden sich feine, farblose Nadeln oder derbere, flache, glänzende Nadeln aus, welche jedoch häufig mit kleinen farblosen oder gelblichen Körnchen vermischt und von diesen nur schwierig zu befreien sind. Sie lösen sich in Alkohol und Aether äusserst leicht und schmelzen bei 139°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte nicht, beim Kochen bleibend röthlichgelb gefärbt. Die Analyse ergab nicht die Zusammensetzung des erwarteten *o*-Oxybenzylcyanids, sondern entsprach annähernd der Formel $C_8H_6N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	65.75	66.71 pCt.
H	4.11	3.65 »
N	19.18	19.42 »

Zur Deutung dieser — übrigens noch zu bestätigenden — Formel fehlen mir bis jetzt thatsächliche Haltepunkte. Man wird zunächst an

¹⁾ Bedson, a. a. O; auch Rammelsberg, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie II, S. 525.

die merkwürdigen, von Gabriel und seinen Mitarbeitern¹⁾ entdeckten Nitrosoderivate der Phenyllessigsäure erinnert, käme jedoch bei Annahme der Nitrosogruppe zu dem Schluss, dass die Verbindung kein Phenol mehr sei, womit allerdings das Verhalten gegen Eisenchlorid in Uebereinstimmung sein würde.

Wird die beschriebene Verbindung mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so verwandelt sie sich unter Abspaltung von Ammoniak in einen völlig farblosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Körper, der sich aus siedendem, alkoholhaltigem Wasser beim Erkalten in so feinen, dicht verfilzten Nadeln abscheidet, dass die ganze Masse etwas das Aussehen geronnener Milch annimmt. Die Verbindung löst sich leicht in ätzenden Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. In kohlensaurem Natron löst sie sich in der Kälte schwierig und ohne Entwicklung von Kohlensäure. Beim Erwärmen tritt beides ein, die so erhaltene Lösung giebt an Aether nichts ab und liefert mit Säuren die ursprüngliche Substanz. Beim Erhitzen giebt sie schon vor dem Schmelzen ein aus Nadeln bestehendes Sublimat; im zugeschmolzenen Capillarröhrchen schmilzt sie bei 254° unter Gasentwicklung. Die alkoholisch-wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Diese Eigenschaften konnten nicht die der gesuchten *o*-Oxyphenyl-essigsäure sein. In der That erwies sich die Substanz noch als sehr stickstoffhaltig und lieferte Zahlen, welche am besten zu der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ passen:

	Berechnet	Gefunden
C	58.95	59.05 pCt.
H	3.86	3.84 »
N	14.74	14.88 »

Auch diese Formel bedarf noch der weiteren Prüfung; sie wird einigermaassen bestätigt durch die Analyse eines Silbersalzes, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als ein weisser, amorpher Niederschlag ausfällt. Der Silbergehalt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung entsprach annähernd der Formel $C_{14}H_8Ag_3N_3O_4$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	53.39	54.12 pCt.

Von alkoholischer Kalilösung wird die oben mit der vorläufigen Formel $C_8H_6N_2O$ belegte Verbindung nur bei starker Concentration und anhaltendem Kochen angegriffen. Wird nach beendigter Ammoniakentwicklung der Alkohol verjagt, die wässrige Lösung des Rück-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 823, 2332 und XV, 834, 1992.

standes mit Kohlensäure gesättigt und mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Spuren einer angenehm cumarinartig riechenden Substanz auf; die vom Aether befreite wässrige Lösung giebt beim Ansäuern einen Niederschlag, dessen Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen, durch Salzsäure erhaltenen Körpers übereinstimmen.

Die nähere Untersuchung der in der *o*-Reihe erhaltenen Körper wird von der Gewinnung weiterer Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials abhängen.

133. L. Berend: Ueber einige neue Alkine.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Tetramethylallylalkin, $C_3H_5(OH)(CH_3)_4N_3$. Lässt man auf ein Molekül symmetrischen Dichlorhydrins zwei Moleküle wasserfreies Dimethylamin im geschlossenen Rohre einwirken, so resultirt schon bei 60° C. eine weiße, krystallinische Masse. Dieselbe, in wenig Wasser gelöst, wurde mit KOH versetzt und mit $CHCl_3$ ausgezogen. Concentrirtes KOH schied kein Oel ab, ein Beweis, dass die Base in Wasser sehr leicht löslich ist. Man muss mindestens 8—10 Mal mit $CHCl_3$ ausschütteln, bis der Lösung alle Base entzogen ist. Nach dem Verdunsten des $CHCl_3$ wurde die Base destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 170—185° C. über, welche in drei weitere Fraktionen: 170—175, 175—180 und 180—185 zerlegt wurde. Ein constanter Siedepunkt liess sich nicht erreichen. Bei der Destillation trat Geruch nach Dimethylamin auf; offenbar zersetzte sich die Base theilweise in der Nähe ihres Siedepunktes. Da das Destillat farblos war, so analysirte ich die drei Fraktionen.

Fraktion I ergab: 56.07 pCt. C, 12.11 pCt. H;

Fraktion II ergab: 56.26 pCt. C, 12.32 pCt. H;

Fraktion III ergab: 56.20 pCt. C, 12.16 pCt. H;

Das Alkin von der Formel $C_7H_{13}N_2O$ verlangt: 57.53 pCt. C und 12.3 pCt. H.

Die gefundenen Daten weisen auf die vermuthete Zersetzung hin. Um festzustellen, dass die gesuchte Base wirklich entstanden sei, stellte ich das Platinsalz derselben dar. Dasselbe scheidet sich in prachtvollen, gelben, silberschimmernden Blättchen aus und ist mässig löslich in Wasser. Die Analysen ergaben: 15.33 pCt. C, 3.80 pCt. H

und 35.02 pCt. Pt. Die Theorie verlangt: 15.14 pCt. C, 3.66 pCt. H und 35.03 pCt. Pt.

Das Benzoylalkein der Base wurde durch Zusatz von Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung derselben gewonnen und als Platindoppelsalz analysirt. Letzteres krystallisirt in schönen flachen Tafeln von orangerother Farbe, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Ein geringer Zusatz von HCl erhöht die Löslichkeit.

Bei der Analyse wurden gefunden: 25.56 pCt. C, 3.69 pCt. H und 29.51 pCt. Pt; für die Formel $C_{14}H_{24}O_2N_2 \cdot PtCl_6$ berechnen sich 25.47 pCt. C, 3.63 pCt. H und 29.48 pCt. Pt.

Tetraäthylallylalkin, $C_8H_{16}OH(C_2H_5)_4N_2$, entsteht bei der Einwirkung von 2 Molekülen Diäthylamin auf 1 Molekül symmetrischen Dichlorhydrins im geschlossenen Rohr bei $100^\circ C$.

Das entstandene salzsaure Salz wird mit KOH zerlegt, die Base in Aether aufgenommen u. s. w. Das Alkin siedet bei $234.5^\circ C$; es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht auf Wasser von $4^\circ C$. bezogen, = 0.9002 gefunden wurde. Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung bezeugten die Reinheit der Base:

I) 65.26 pCt. C, 12.30 pCt. H; II) 65.32 pCt. C, 12.90 pCt. H;
I) 13.95 pCt. N; II) 13.9 pCt. N.

Die Theorie verlangt: 65.34 pCt. C, 12.87 pCt. H und 13.86 pCt. N. Reboul hat dieselbe Base durch Vermischen von Epichlorhydrin und Diäthylamin gewonnen, indess giebt er den Siedepunkt 236 bis $238^\circ C$. an.¹⁾

Das Platinsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zolllangen, derben Prismen. Die Platinbestimmung ergab 31.40 pCt. Pt gegen 31.74 pCt. der Berechnung.

Das Goldsalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in feinen Nadeln. Der gefundene Goldgehalt = 44.74 pCt. Theorie 44.63 pCt.

Das Benzoylalkeinplatinchlorid wurde, wie bei der vorigen Base beschrieben, dargestellt. Es stellt ein feines orangegelbes Pulver dar, welches nur bei reichlichem Zusatz von HCl sich löst.

Die Analyse ergab: 30.5 pCt. C, 4.13 pCt. H und 27.16 pCt. Pt. Theorie: 30.20 pCt. C, 4.47 pCt. H und 27.17 pCt. Pt.

Es ist mir nicht gelungen, die durch Einwirkung von unsymmetrischem Dichlorhydrin auf Diäthylamin entstehende Base zu fractioniren, auch im luftverdünnten Raume nicht, so dass ich aus einer bei 210 — 220° übergehenden, stark gebräunten Fraktion durch Goldchlorid die Base zu gewinnen gezwungen war. Das Goldsalz kry-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 45.

stallisirt in Blättchen, welche bald trübe werden. Es ist in Wasser schwer löslich.

Aus der Analyse berechnen sich folgende Daten: 15.5 pCt. C, 2.9 pCt. H und 44.49 pCt. Au. Die Formel $C_{11}H_{28}ON_2 \cdot Au_2Cl_6$ verlangt 15.01 pCt. C, 3.20 pCt. H und 44.62 pCt. Au.

Das Benzoylalkeinplatinchlorid krystallisirt in prachtvollen, orangerothern Nadelchen und ist viel leichter löslich in Wasser und HCl als das oben beschriebene isomere Alkein. Gefunden: 30.00 pCt. C, 4.40 pCt. H und 27.02 pCt. Pt. Berechnet: 30.20 pCt. C, 4.47 pCt. H und 27.16 pCt. Pt.

Trimethylendiäthylalkin, $C_7H_{17}NO$. Zur Gewinnung des Trimethylenchlorhydrins habe ich mir zuerst nach Hüfner's Methode durch Kochen des Trimethylenbromids mit K_2CO_3 in wässriger Lösung Trimethylenglycol hergestellt. Ausbeute 80 pCt. Später gewann ich dieses aus Glycerin mittelst der Spaltpilzgährung. Herr Professor Freund und Herr Dr. Fitz waren so gütig, mir das Verfahren mitzutheilen und das Pilzmaterial zu übersenden, wofür ich ihnen an dieser Stelle meinen ergebensten Dank ausspreche. Die Ausbeute an Glycol schwankte zwischen 15—18 pCt. des angewendeten Glycerins.

Das Trimethylenchlorhydrin habe ich nach Ladenburg's Methode durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in Trimethylenglycol gewonnen. Leitet man in den Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Chlorhydrins verbleibt, wiederum HCl ein, so gewinnt man 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Alkin stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser leicht mischt. Spec. Gewicht 0.9199 bezogen auf Wasser von 4° C. Siedepunkt 189.5° C. Die Analyse ergab: 64.09 pCt. C, 13.2 pCt. H und 10.5 pCt. N; es werden verlangt: 64.12 pCt. C, 12.98 pCt. H und 10.68 pCt. N.

Das Platinsalz krystallisirt in orangerothern Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Goldsalz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in ineinandergeschobenen derben Blättchen; das Pikrat stellt schöne, lange, leicht lösliche Nadeln dar. Das Benzoylalkeinplatinchlorid gewinnt man in rothgelben Krystallnadeln, die in salzsäurehaltigem Wasser nach und nach sich lösen.

184. A. Ladenburg und C. F. Roth: Nachweis der Identität von synthetischem Piperidin mit dem aus Piperin gewonnenen.

(Eingegangen am 10. März.)

Der Eine von uns hat in zwei früheren Mittheilungen gezeigt, dass Pyridin durch Natrium in alkoholischer Lösung zu einer Hexahydrobase reducirt werden kann, deren Eigenschaften denen des Piperidins sehr nahe standen. Wir haben nun gemeinschaftlich diese Base in grösserer Menge dargestellt, um alle Zweifel hinsichtlich ihrer Identität mit dem Piperidin zu heben.

Die direkt gewonnene alkoholische Lösung wurde durch Destillation von dem Natriumalkohol getrennt, das Destillat mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingedampft. Das so gewonnene Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit erwärmt. Die ausgeschiedene Nitrosoverbindung wurde getrennt und die wässrige Lösung noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde mit dem Oel vereinigt, das Ganze durch Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Es wurden so aus den zur Anwendung gekommenen 24 g Pyridin 22 g Nitrosamin zwischen 214° und 217° siedend erhalten (66 pCt. theor. Ausbeute). Der Siedepunkt des Nitrosopiperidins ist von Schotten zu 218° angegeben¹⁾, wir fanden ihn bei einem Präparat, welches aus von Kahlbaum bezogenem Piperidin dargestellt worden war, zu 214.5—217°, unter Einhaltung derselben Bedingungen wie sie bei der Destillation des synthetischen Nitrosopiperidins gewählt worden waren. Auch im Geruch und anderen äusserlichen Merkmalen war zwischen diesem Nitrosamin und dem damit verglichenen kein Unterschied wahrnehmbar.

Die aus Pyridin dargestellte Nitrosoverbindung wurde alsdann bei Gegenwart von etwas Wasser durch gasförmige Salzsäure zerlegt und das erhaltene Chlorhydrat mit Natronlauge destillirt. Aus den zuerst übergelassenen Destillaten wurde die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Weitens der grösste Theil dieser Base hatte den Siedepunkt 105—107° und den charakteristischen Geruch des reinen Piperidins.

Bei der Analyse dieser Fraktion lieferten 0.2162 g Substanz 0.5581 g Kohlensäure und 0.2537 g Wasser. Daraus berechnen sich folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₁ N
C	70.40	70.58 pCt.
H	13.04	12.94 »

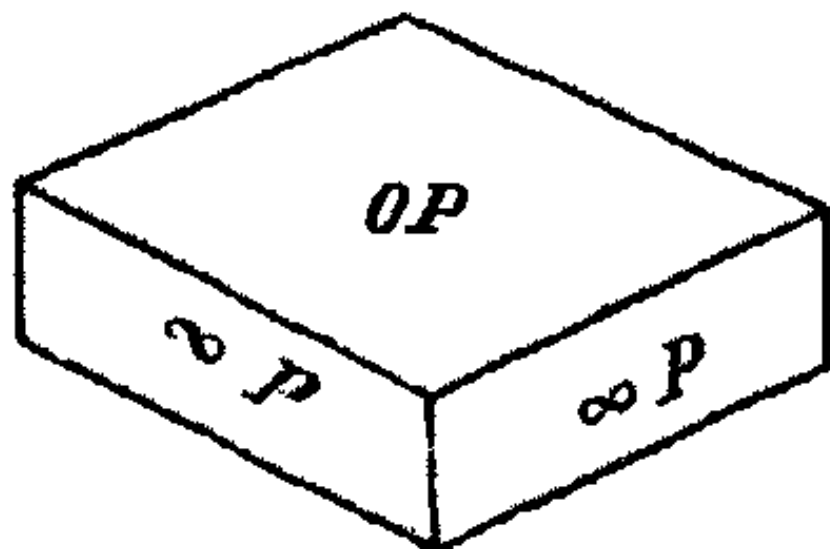
¹⁾ Diese Berichte XV, 425.

Das spezifische Gewicht dieser Base (bezogen auf Wasser von 4°) wurde zu 0.8814 g gefunden. Das spezifische Gewicht des aus Piperin dargestellten Piperidins, das bisher noch nicht bestimmt zu sein scheint, fanden wir bei 0° zu 0.8810 g. Auch die ausserordentliche Löslichkeit im Wasser und die rasche Bildung eines kohlensauren Salzes beim Stehen an der Luft besitzt das synthetische Piperidin ebenso wie die Base aus Pfeffer.

Schon früher sind von dem Einen von uns die Eigenschaften der Platindoppelsalze beider Basen verglichen und identisch gefunden worden, und wir haben daher jetzt nur noch die Einwirkungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs auf beide Basen studirt und mit einander verglichen.

Cahours, der diese Reaktion bekanntlich entdeckte¹⁾, erhielt aus dem Piperidin die Verbindung $\text{CS} \cdot \begin{array}{c} \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ \text{SH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, die man wohl als

piperylthiocarbaminsaures Piperidin bezeichnen kann. Die Verbindung entsteht sehr leicht in nahezu theoretischer Menge, und wir haben sie aus beiden Piperidinen dargestellt. Den Schmelzpunkt, der noch nicht bekannt ist, fanden wir übereinstimmend zu 172°, nachdem die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt worden war. In beiden Fällen wurden Tafeln von nebenstehender Form erhalten. Die etwas kleineren Krystalle, die aus synthetischem Piperidin gewonnen waren, zeigten neben Prisma und Basis noch das Klinopinakoid und sehr kleine abgeleitete Prismen und Pyramiden, so dass sie sich mehr den von Cahours dargestellten und von Senarmont gemessenen Krystallen nähern, als diejenigen welche wir selbst aus gewöhnlichem Piperidin dargestellt haben. Die Messungen, welche Hr. Dr. Petersen die Güte hatte auszuführen, ergaben übrigens vollkommene Identität dieser Krystalle.



Nach Senarmont:

Prismenwinkel	$\infty P : \infty P$	116° 4'
Neigungswinkel	$\infty P : oP$	96° 52'
	$\infty P : \infty P$	—

¹⁾ Ann. Chim. et Phys. (3) XXXVIII, 88.

Nach Petersen:

	bei gew. Piperidin	bei synthet. Piperidin
Prismenwinkel $\infty P : \infty P$	115° 52' und 64° 3'	63° 55' der andere Winkel war nicht messbar.
Neigungswinkel $\infty P : oP$	97° 12' und 82° 38'	97° 4' und 82° 57'
» $\infty P : \infty P \infty$	— —	58° 2'

Krystalssystem: monoklin.

Wir glauben durch diese Untersuchung jeden Zweifel über eine Verschiedenheit des synthetischen Piperidins mit der aus Pfeffer darstellbaren Base beseitigt zu haben und wollen schliesslich nur noch bemerken, dass wir bei einer zweiten Darstellung von Piperidin aus Pyridin das direkt erhaltene Chlorhydrat ohne Weiteres auf die Base verarbeiteten und dadurch etwa 70 pCt. der theoretischen Menge an reiner zwischen 105—107° siedender Base erhalten haben.

135. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide.

[Fünfte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. März.)

Der von mir aus faulem Fleisch bei Bluttemperatur dargestellte Körper $C_5H_{14}N_2$ spaltet, wie ich früher mitgetheilt habe, beim Kochen mit Kalihydrat Trimethylamin ab, und dürfte daher dieser Körper in naher Beziehung zu dem Neurin stehen, weshalb ich denselben als Neuridin bezeichnen möchte. Dieser Körper ist nicht giftig. Daneben entsteht aber noch eine andere Base, die äusserst giftige Eigenschaften besitzt. Als prägnantestes erstes Symptom der Vergiftung tritt Speichelfluss hervor, die vergifteten Thiere werden dann dyspnoetisch und sterben bald unter clonischen Krämpfen. Künstliche Respiration vermag diese Krämpfe zeitweise zu unterdrücken, und dadurch den Tod hintenzuhalten. Die Unterbindung der nervi vagi hat auf das Herz, dessen Frequenz unter der Wirkung des Giftes abnimmt, keinen Einfluss. Auch der Herzmuskel bleibt unter der Giftwirkung erregbar. Der Herzstillstand erfolgt in der Diastole. Aeusserst bemerkenswerth ist, dass selbst auf der Höhe der Vergiftung durch grosse Dosen Atropin die Giftwirkung sofort sistirt wird. Selbst wenn der Speichelfluss noch so abundant ist, die Krämpfe noch so heftig sind, bringt subkutane Atropininjektion diese Erscheinung sofort zum Schwinden. Träufelt man die giftige Base in das Auge, so tritt eine

auffällige Verengerung der Pupille ein, die durch Atropin wieder aufgehoben wird.

Bei der Schwierigkeit in erheblicher Menge diese Fäulnisbase zu erhalten, ist die von mir früher dafür aufgestellte Formel $C_5H_{11}N$ keineswegs gesichert. Ich glaube vielmehr, dass die von mir gefundene Base nichts anders ist als Trimethylvinylammoniumoxyhydrat. Durch das Studium des im Handel als Neurin bezeichneten Präparates wurde ich darauf hingewiesen. Versetzt man nämlich die salzsaure Lösung des Handelsproduktes mit Platin oder Goldchlorid, so entsteht je älter das Präparat ist desto reichlicher ein Niederschlag. Diese Doppelsalze sind selbst in heissem Wasser nur äusserst schwer löslich. Die Platindoppelverbindung krystallisirt in schönen, gut ausgebildeten Oktaedern. Das aus einem Präparat, welches ein halbes Jahr gestanden hatte, erhaltene Platindoppelsalz enthielt erhebliche Mengen Krystallwasser, während in dem Platinsalz aus frisch bezogenen Präparaten kein Krystallwasser vorhanden war. Das Goldsalz krystallisirt in flachen Prismen. Für das dreimal umkrystallisirte Platindoppelsalz wurden folgende Werthe gefunden:

	Gefunden		Berechnet für $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$
	I.	II.	
C	20.72	20.86	20.58 pCt.
H	4.70	4.74	4.12 »
N	5.14	—	4.80 »
Pt	33.50	33.56	33.96 »

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab für die empirische Formel $C_5H_{12}N \cdot AuCl_4$ folgende übereinstimmende Werthe:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	—	3.24	3.29 pCt.
Au	46.38	46.40	46.35 »
Cl	33.56	—	33.41 »

Die nicht ganz übereinstimmenden Zahlenwerthe des Platinsalzes, können entweder dadurch veranlasst worden sein, dass noch geringe Mengen fremder Substanzen beigemischt waren, oder dadurch, dass das Platindoppelsalz beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine theilweise Umbildung erfährt, da anscheinend die zu dieser Körpergruppe gehörenden Substanzen äusserst labil sind. Das Handelsprodukt enthält ausserdem stets noch grössere oder geringere Mengen Trimethyloxäthylammoniumhydrat $(CH_3)_3N(OH)C_2H_4OH$, durch die charakteristischen in Wasser leicht löslichen Blättchen der Platindoppelverbindung erkennbar.

Um die Identität dieses Platinsalzes mit dem des Cholins (Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat) zu constatiren, wurden zwei Analysen ausgeführt, die folgende Werthe gaben:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{15}NOCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
C	19.20	19.40	19.41 pCt.
H	4.63	4.60	4.53 „

Zur Identitätserklärung der von mir bei der Fleischfäulnis gefundenen giftigen Base mit dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat bestimmt mich nicht nur die chemische und physikalische Beschaffenheit des Platinsalzes der Fäulnisbase, deren Analyse dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat sehr nahe stehende Werthe ergab, sondern besonders auch das physiologische Verhalten des Letzteren.

Geringe Mengen, und zwar genügen 4 mg des salzsauren Salzes bei einem circa 1 kg schweren Kaninchen, rufen ganz dieselben toxischen Erscheinungen hervor, die sich in derselben Reihenfolge abspielen wie bei der giftigen Fäulnisbase. Auch hier hemmt das Atropin sowohl den Speichelfluss als wie die Krämpfe und ebenso bewirkt Einträufelung der Base ins Auge Verengerung der Pupillen, welche durch Atropin wieder beseitigt wird, so dass also physiologisch eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden Basen besteht.

Da die von Schmiedeberg als Cholin oder Neurin (Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat) bezeichnete Base nicht giftig wirkt, während das um 1 Molekül Wasser ärmere Trimethylvinylammoniumoxyhydrat so äusserst giftige Eigenschaften entfaltet, wird es meine nächste Aufgabe sein die Beziehungen des auf synthetischem Wege als auch aus organischen Bestandtheilen dargestellten Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat zu dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat näher zu studiren. Die vorliegende in keiner Weise abgeschlossene Mittheilung bezweckt das ungestörte Arbeiten in dieser Richtung mir zu sichern.

136. F. Mylius: Zur Kenntniss der Harnsäure.

[Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.]

(Eingegangen am 10. März.)

Da die Harnsäure im freien Zustande sich Substitutionsmitteln gegenüber bekanntlich sehr unzugänglich erweist, so wurde ich darauf geführt, die betreffenden Reagentien auf Derivate der Harnsäure wirken zu lassen, welche beständiger sind als diese selbst. Der gleiche Gedankengang veranlasste Emil Fischer, für seine Versuche die Methylharnsäure zu verwenden. Es schienen sich mir für den vorliegenden Zweck solche Derivate am meisten zu empfehlen, bei welchen eine Spaltung in die Componenten möglich ist, weil man hoffen durfte, durch eine nach erfolgter Substitution vorgenommene Spaltung die directen Substitutionsproducte der Harnsäure zu erhalten. Eine Acetyl-

verbindung, welche diesen Anforderungen vielleicht entsprechen würde, ist noch niemals dargestellt worden; auch von sonstigen Säurederivaten der Harnsäure ist nichts bekannt; die einzige in der Literatur verzeichnete Verbindung, welche man in diese Kategorie zu rechnen hat, ist eine Verbindung von Harnsäure mit Sarkosin, welche von E. Baumann¹⁾ unter der Bezeichnung Sarkosinharnsäure kurz beschrieben worden ist. Diese Verbindung habe ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt.

Sobald mir die wichtige und ausführliche, in Heft III erschienene Abhandlung Emil Fischer's bekannt geworden war, musste es mir erwünscht erscheinen, durch eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate die Richtung anzudeuten, in welcher sich meine Versuche bewegen, obwohl das Arbeitsgebiet Fischer's durch dieselben kaum berührt wird.

Sarkosinharnsäure.

Die Verbindung ist ursprünglich dargestellt worden durch Eintragen von Harnsäure in geschmolzenes Sarkosin. Da aber nach eigenen Versuchen²⁾ das Sarkosin beim Schmelzen eine Umwandlung in das Sarkosinanhydrid erfährt, und dieses nicht mehr im Stande ist, sich mit der Harnsäure zu verbinden, so habe ich es für zweckmässig gehalten, eine allzu hohe Temperatur zu vermeiden und zur Darstellung folgendes Verfahren einzuschlagen:

Eine innige Mischung von 3 Gewichtstheilen Sarkosin mit 2 Theilen Harnsäure wird im Oelbade auf 210° erhitzt. Nach kurzer Zeit wird die Masse teigig und entwickelt Wasser. Bei Zugrundelegung der Gleichung:



würde man für 2 Theile Harnsäure nur 1 Theil Sarkosin anzuwenden brauchen; ein Ueberschuss des letzteren ist aber erforderlich, um die Masse zum Schmelzen zu bringen und dadurch die Reaction einzuleiten. Das kaum gefärbte Product enthält die Sarkosinharnsäure und Sarkosinanhydrid. Nach dem Auflösen in heissem Wasser und Filtration gewinnt man die Sarkosinharnsäure beim Erkalten der Lösung in prismatischen Krystallen, welche von dem anhaftenden gelben Farbstoff am besten dadurch befreit werden, dass man ihre heisse wässrige Lösung mit einigen Tropfen Bleiacetat versetzt und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt; der Farbstoff schlägt sich mit dem Bleisulfid nieder und die Krystalle, welche sich beim Erkalten des Filtrates ausscheiden, sind farblos.

¹⁾ E. Baumann, diese Berichte VII, 1152.

²⁾ F. Mylius, diese Berichte XVII, 286.

Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig; die ganze Menge der Harnsäure wird in die Verbindung übergeführt; das in der Mutterlauge befindliche Sarkosinhydrat kann man nach Umwandlung in Sarkosin durch Kochen mit Schwefelsäure wiederum verwerten.

Den aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Krystallen kommt die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser wird bei 100° vollständig entfernt, indem die Krystalle verwittern.

Bei der Analyse der wasserfreien Substanz erhielt ich folgende Werthe, welche mit den für obige Formel berechneten nahezu übereinstimmen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	40.16	40.36	—
H ₉	9	3.77	3.96	—
N ₃	70	29.29	—	29.32
O ₄	64	26.78	—	—
	239	100.00.		

Durch genaue Beobachtung der Eigenschaften der Verbindung gelangt man zu der Erkenntnis, dass die Hydroxylgruppe des Sarkosins zur Bildung des Wassers Verwendung gefunden hat, dass demnach das Sarkosinradical durch die Carbonylgruppe mit dem Harnsäureradical, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$, vereinigt ist, wie dies durch die Formel:



angedeutet wird.

Die Sarkosinharnsäure zeigt die Murexidreaction.

Alkalische Kupferlösung wird durch sie in der Wärme langsam reducirt; durch Behandlung mit Kaliumpermanganat wird sie zu Producten oxydirt, welche nicht näher studirt worden sind.

Im Uebrigen zeichnet sich die Verbindung durch grosse Beständigkeit aus. Beim Erhitzen liefert sie erst in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, die Zersetzungsproducte der Harnsäure und des Sarkosins. Wie in allen Säuren, ist die Verbindung auch in concentrirter Salpetersäure löslich; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt der Körper unverändert aus; aus seiner Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird er auf Zusatz von Wasser abgeschieden. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Verbindung im freien Zustande.

Essigsaures und ameisensaures Salz.

Während sonach die Verwandtschaft zu Mineralsäuren äusserst gering erscheint, gelingt es, ein krystallisirtes Acetat herzustellen. Wenn man die Verbindung mit Eisessig übergiesst, so löst sie sich

auf; gleichzeitig aber scheidet sich das essigsaure Salz in mikroskopischen Krystallen aus, welche in kaltem Eisessig vollkommen unlöslich, in heissem schwer löslich sind und sich daher aus diesem Mittel umkrystallisiren lassen.

Der Versuch, das Acetat behufs der Analyse zu trocknen, misslang; schon im Vacuum wird ein Theil der Essigsäure abgegeben; bei 100° ist der Verlust ein noch beträchtlicherer. Mit Wasser übergossen, löst sich das essigsaure Salz mit Leichtigkeit auf, und beim Verdunsten der Lösung erhält man als Rückstand die freie Sarkosinharnsäure, während die Essigsäure vollkommen entwichen ist.

Die Analogie mit einem später zu erwähnenden Fall lässt darauf schliessen, dass in dem Acetat der Sarkosinharnsäure ein Molecül Essigsäure enthalten ist¹⁾.

Aehnliche Eigenschaften wie dem Acetat kommen dem Formiat zu, welches man durch Digestion mit concentrirter Ameisensäure erhält.

Salze der Sarkosinharnsäure.

Die sauren Eigenschaften der Verbindung treten noch hinter die basischen zurück und sind selbst geringer als die der Harnsäure. Die Sarkosinharnsäure reagirt in wässriger Lösung schwach sauer; sie löst sich leicht in Alkalien; beim Eindampfen der Lösungen erhält man die Salze der Verbindung als glasige Massen, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt. Eine Lösung der Säure in Ammoniak liefert beim Verdunsten ein krystallisirbares Salz; das Ammoniak entweicht aber daraus bei 100° vollständig, zumal nach dem Benetzen mit Wasser, so dass die Säure zurückbleibt.

Ein in Wasser unlösliches Silbersalz gewinnt man, wenn man zu einer Lösung der Sarkosinharnsäure in Ammoniak Silbernitrat fügt; es scheidet sich ein weisser, amorpher Niederschlag aus, welcher sich in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löst und welcher sich nach einiger Zeit gelblich färbt. Eine Silberbestimmung beweist, dass die Verbindung zwei Atome Silber enthält. Beim Glühen des Salzes wurden 49.98 pCt. Silber gefunden, während ein Salz von der Zusammensetzung $C_3H_7N_5N_4Ag_2$ 47.68 pCt. verlangt. Da die bräunliche Färbung der getrockneten Verbindung auf einen Gehalt an metallischem Silber deutet, so ist es erklärlich, dass der gefundene Werth etwas zu hoch ausgefallen ist.

Das Bleisalz gewinnt man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

¹⁾ Die Verwandtschaft zur Essigsäure ist durch den Rest des Sarkosins bedingt; das Sarkosin selbst liefert ein krystallisirtes Acetat, welches in Wasser leicht löslich ist, sich damit aber nicht zersetzt.

Spaltung der Sarkosinharnsäure.

Wenn man die Sarkosinharnsäure mit Kaliumhydrat zusammenreibt, so bildet sich eine flüssige Masse, welche das Kaliumsalz enthält. Beim Erwärmen auf 110° wird die Masse allmählich fest, während sich etwas Ammoniak entwickelt. Die Verbindung ist nun gespalten in Harnsäure und Sarkosin, welche als Kaliumsalze in der Masse enthalten sind.



Die entstandene Harnsäure lässt sich leicht nach dem Auflösen des Reactionsproductes in Wasser durch Zusatz von Salzsäure in den für sie charakteristischen Krystallen gewinnen, an welchen alle für die Harnsäure bekannten Reactionen beobachtet werden können. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₅	60	35.71	35.66	—
H ₄	4	2.38	2.69	—
N ₄	56	33.33	—	32.95
O ₃	48	28.58	—	—
	168	100.00.		

Wenn man das salzsaure Filtrat bis zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so enthält die Lösung das salzsaure Sarkosin, aus welchem sich die freie Base gewinnen lässt, indem man die Salzsäure mit Silberoxyd ausscheidet und in das silberhaltige Filtrat Schwefelwasserstoff leitet. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen Krystalle von reinem Sarkosin, welches durch Beobachtung der Krystallform und des süßen Geschmacks leicht identificirt werden kann.

Die Spaltung in Harnsäure und Sarkosin findet auch statt, wenn die Verbindung einige Stunden lang mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird.

Einwirkung von Brom auf Sarkosinharnsäure.

Brom-Sarkosin-Mesoharnsäure.

Wenn man eine warme wässrige Lösung der Sarkosinharnsäure mit Brom digerirt, so tritt dasselbe in Reaction; die anfangs braune Flüssigkeit wird farblos; um die Reaction zu Ende zu führen, ist es gut, einen kleinen Ueberschuss von Brom hinzuzufügen, welchen man später wieder verdunstet.

Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, rechtwinkelige farblose Tafeln von hohem

spezifischen Gewicht darstellen. Die Verbindung ist bromhaltig. Die Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hatte, enthält keine freie Bromwasserstoffsäure, und man hätte das Bromid daher für ein Additionsproduct halten können, wenn sich nicht an der Stelle der Bromwasserstoffsäure reichliche Mengen von Bromammonium gefunden hätten.

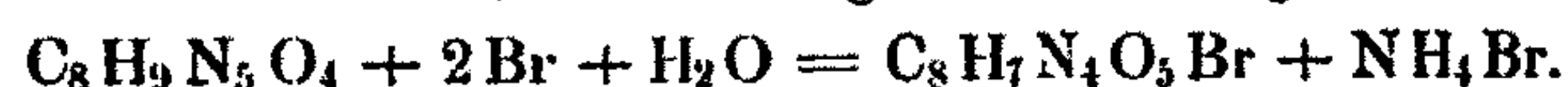
Nach dem Trocknen bei 100° wurde die Substanz der Analyse unterworfen, wobei es sich zeigte, dass die Zusammensetzung der Verbindung dem Ausdruck



entspricht.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₈	96	30.10	30.12	—	—	—
H ₇	7	2.19	2.45	—	—	—
N ₄	56	17.55	—	17.53	—	—
O ₅	80	25.08	—	—	—	—
Br	80	25.08	—	—	24.73	25.09
	319	100.00.				

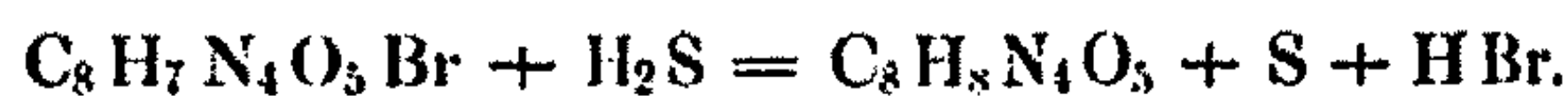
Der Körper ist aus der Sarkosinharnsäure unter der Mitwirkung des Wassers entstanden, wie die folgende Gleichung erläutert:



Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

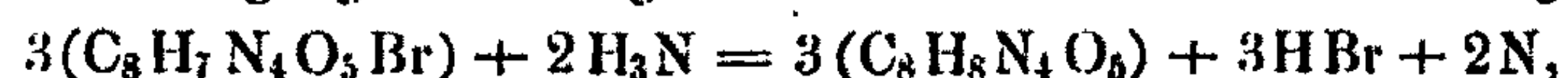
Man kann die Verbindung auffassen als Sarkosinharnsäure, in welcher ein Stickstoff- und ein Wasserstoffatom durch Sauerstoff ersetzt sind, und in welcher ausserdem ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert ist.

Das Brom befindet sich in dieser Verbindung in demselben activen Zustande wie in den Bromderivaten der Säureamide von Hofmann.¹⁾ Es bedingt den styptischen Geschmack der Substanz, und es wird in der Verbindung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff ersetzt, indem unter Abscheidung von Schwefel Bromwasserstoff entsteht.



Beim Uebergiessen des Bromides mit Ammoniak wird Stickstoff entwickelt, während der Wasserstoff die Stelle des Broms einnimmt. Als Product dieser Reaction erhält man das Ammoniaksalz einer neuen Säure.

Der Vorgang kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:



¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 407, 752.

welche, da die entstehenden Säuren durch Ammoniak neutralisirt werden, besser folgende Gestalt annimmt:



Da die entstehenden Ammoniaksalze sich gegen *Lacmus* neutral verhalten, so war es möglich, auf acidimetrischem Wege den Gesamtverbrauch an Ammoniak zu ermitteln; es wurde dabei so verfahren, dass das Bromid durch einen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt und der Ueberschuss durch Salzsäure zurücktitrirt wurde.

Für 1.1348 g des Bromids waren zur Erreichung der Neutralitätsgrenze 16.8 cem $\frac{1}{2}$ norm. Ammoniaklösung = 0.1428 g Ammoniak erforderlich. Aus der angegebenen Zersetzungsgleichung berechnet sich ein Verbrauch von 18.9 cem Ammoniaklösung = 0.1612 Ammoniak. Eine noch grössere Abweichung der durch den Versuch ermittelten von den berechneten Werthen zeigte sich in Betreff der Menge des entwickelten Stickstoffs, welche kaum die Hälfte betrug von der nach angeführter Gleichung berechneten. Diese Erscheinungen glaube ich durch die Annahme erklären zu müssen, dass auch durch den Wasserstoff des Wassers eine Verdrängung des Broms aus der Verbindung stattfindet, während der Sauerstoff zu Oxydationen verwendet wird. Nach erfolgter Reaction ist die ammoniakalische Lösung häufig schwach purpurroth gefärbt; den entstandenen Farbstoff halte ich für ein Oxydationsproduct.

Säuren gegenüber ist das Bromid vollkommen beständig; es löst sich beim Erwärmen in Salpetersäure; auf Zusatz von Silbernitrat tritt keine Fällung von Bromsilber ein.

Dass dem Bromide noch die Eigenschaften einer Säure zukommen, geht aus seinem Verhalten gegen Barytwasser hervor. Die Substanz, welche in kaltem Wasser kaum löslich ist, löst sich in Barytwasser mit grösster Leichtigkeit, wenn man einen Ueberschuss desselben vermeidet. In einer solchen Lösung ist das Baryumsalz der Verbindung enthalten, denn dieselbe wird auf Zusatz von Salzsäure wiederum unverändert gefällt. Fügt man zur Lösung aber Barytwasser im Ueberschuss, so wird die Verbindung zersetzt und es schlägt sich sofort ein vollkommen unlösliches Baryumsalz nieder. Zugleich wird die ganze Menge des Broms in Brombaryum übergeführt; dabei tritt ein eigenthümlicher Geruch auf, welcher auffallend an den bei der Oxydation des Sarkosins wahrnehmbaren erinnert, und welcher möglicherweise einem Abkömmling des Methylamins angehört. Von dieser Base selbst wird jedoch nicht mehr als eine Spur neben Ammoniak entwickelt. Filtrirt man das Baryumsalz ab, so kann man aus dem concentrirten Filtrate durch Salzsäure eine schwer lösliche Säure niederschlagen, welche von Harnsäure verschieden ist, denn sie bildet mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz.

Diejenige Säure, welche dem unlöslichen Baryumsalze zu Grunde liegt, ist stickstoffhaltig und in Wasser äusserst leicht löslich. Ich habe ihr Studium aufgegeben, als ich in ihr einen Gehalt an Oxalsäure nachzuweisen vermochte, von welcher sie nicht mit Leichtigkeit befreit werden kann.

Ohne Zweifel hat man es hier mit einer sehr complexen Reaction zu thun, welche ich durch eine Gleichung nicht zu erläutern vermag. Nicht einfacher gestaltet sich die Zersetzung durch Natronlauge; auch in diesem Falle wurde wiederholt die Bildung der schwer löslichen Säure beobachtet.

Constitution der Bromverbindung.

Das Auftreten von Methylamin bei den so eben beschriebenen Zersetzungen spricht dafür, dass es nicht der Stickstoff aus dem Sarkosinradical ist, welcher bei der Behandlung der Sarkosinharnsäure mit Brom eliminirt wurde; dadurch, dass es gelungen ist, das Sarkosin auch aus der Bromverbindung auf einem Umwege zu erhalten (siehe weiter unten), ist für diese Anschauung ein directer Beweis geliefert worden. Der Stickstoff muss also aus dem Harnsäureradical ausgetreten sein.

Für die Art und Weise, wie dies geschehen sein mag, giebt es zwei Möglichkeiten: Entweder ist eine Imidgruppe durch Sauerstoff oder eine Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt worden. In jedem Falle liegt der Bromverbindung eine Säure zu Grunde, welche (wenn man sich das Sarkosin abgespalten denkt) sich von der Harnsäure durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms und durch den Mindergehalt eines Stickstoff- und eines Wasserstoffatoms unterscheidet. Ihre Zusammensetzung würde dem Ausdruck $C_5H_3N_3O_5$ entsprechen. Obwohl sie noch hypothetisch ist, möchte ich ihr den Namen Mesoharnsäure¹⁾ geben. Dass das Brom in diesen Atomcomplex eingetreten sei, ist weniger wahrscheinlich, als dass es den Wasserstoff im Imid des Sarkosinradicals ersetzt; alle Erscheinungen erklären sich durch diese Annahme am leichtesten; und wenn dies der Fall ist, so entspricht die Bromsarkosinmesoharnsäure dem Schema



Sarkosinmesoharnsäure.

Diese Bezeichnung mag diejenige Verbindung führen, welche durch Reductionsmittel aus dem soeben beschriebenen Bromderivat erhalten wird. Am einfachsten gestaltet sich die Darstellung, wenn die heisse,

¹⁾ Abgeleitet von μέσος, in der Mitte, da eine solche Verbindung zwischen der Harnsäure und dem Alloxan steht.

wässrige Lösung der Bromverbindung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und dampft das saure Filtrat ein; die entstandene Bromwasserstoffsäure verflüchtigt sich auf dem Wasserbade vollständig, und die neue Substanz bleibt im krystallisirten Zustande zurück. Die Ausbente ist der berechneten Menge entsprechend.

Die Analyse der gereinigten und bei 100° getrockneten Verbindung ergab, dass ihre Zusammensetzung ausgedrückt werden muss durch die Formel: $C_8H_8N_4O_5 = C_5H_2N_3O_4 \cdots COCH_2NHCH_3$.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₈	96	40.00	40.01	—	pCt.
H ₈	8	3.34	3.67	—	„
N ₄	56	23.33	—	23.24	„
O ₅	80	33.33	—	—	„
	240	100.00			

Die Substanz unterscheidet sich von der Sarkosinharnsäure durch ihre Leichtlöslichkeit selbst in kaltem Wasser; sie krystallisirt in rhombischen Tafeln oder in Nadeln; in Alkohol ist sie unlöslich. Gegen Säuren verhält sie sich wie die Sarkosinharnsäure. Wie aus dieser erhält man auch aus der vorliegenden Verbindung ein in Essigsäure schwer lösliches Acetat, mit Hilfe dessen die Verbindung gereinigt werden kann.

Im Vacuum getrocknet lieferte das Acetat bei der Analyse folgende mit den von der Theorie geforderten Zahlen zusammengestellte Werthe¹⁾:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₁₀	120	40.00	39.88	—	pCt.
H ₁₂	12	4.00	4.60	—	„
N ₄	56	18.66	—	18.16	„
O ₇	112	37.34	—	—	„
	300	100.00			

Durch Wasser wird das Salz vollständig zersetzt. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° verflüchtigt sich die Essigsäure, während die Sarkosinmesoharnsäure zurückbleibt. Bei der Ausführung eines derartigen Versuches wurden 79.11 pCt. als Rückstand gewonnen; die Theorie erfordert für die Verbindung $C_8H_8N_4O_5, C_2H_4O_2$ 80 pCt. Rückstand.

Die Sarkosinmesoharnsäure besitzt einen sauren Geschmack und verhält sich in jeder Beziehung wie eine starke Säure; in Berührung mit Carbonaten veranlasst sie ein Aufschäumen von Kohlensäure.

¹⁾ Der zu hoch gefundene Wasserstoff-, sowie der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt sprechen dafür, dass die Substanz noch etwas freie Essigsäure enthielt, welche sich im Vacuum nur schwer verflüchtigt.

Die mit den Alkalien gewonnenen Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in feinen Nadeln; es wurde ermittelt, dass ihm die Zusammensetzung $C_8H_8N_4O_5, NH_3$ zukommt. Das Ammoniak, welches von der Säure fixirt und bei 100° nicht abgegeben wurde, betrug nach einem angestellten Versuche 6.55 pCt. vom Gewicht des Salzes; für die oben angeführte Formel berechnen sich 6.61 pCt.

Die Säure charakterisirt sich dadurch als einbasisch; jedoch kann mit leichter Mühe ein Silbersalz erhalten werden, in welchem zwei Atome Silber angenommen werden müssen. Die Lösung des Ammoniaksalzes bleibt auf Zusatz von Silbernitrat klar; fügt man aber der Mischung vorsichtig Ammoniak zu, so erhält man einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen dunkel färbt und welcher daher bei der Analyse einen zu hohen Silbergehalt ergeben hat. Es wurden nämlich ermittelt 55.4 und 54 pCt. Silber, während die Verbindung $C_8H_8N_4O_5 Ag_2$ 47.57 pCt. Silber enthalten sollte. Immerhin geht aus diesen Zahlen und aus der Bildungsweise des Salzes hervor, dass die Säure mehr als ein Atom Silber aufzunehmen vermag.

Die Säure kann aus dem Silbersalz durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff leicht zurückgewonnen werden; die zur Analyse verwendete Menge der Säure wurde in der Weise aus dem von der Zersetzung des Bromids durch Ammoniak herrührenden Salzgemenge erhalten, dass zunächst das Brom durch Silbernitrat gefällt und dann im Filtrat das Silbersalz durch Neutralisiren mit Ammoniak niedergeschlagen wurde. Die nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnene Säure wurde dann aus Wasser umkrystallisirt.

Durch Füllen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat gelangt man zu einem amorphen, in Wasser unlöslichen Bleisalze.

Oxydation der Sarkosinmesoharnsäure.

Schon die Braunfärbung des Silbersalzes deutet darauf hin, dass die Säure durch Oxydationsmittel leicht verändert wird. In der That ist sie ein kräftiges Reductionsmittel. Aus Goldlösung scheidet sie sofort metallisches Gold aus; alkalische Kupferlösung reducirt sie so leicht wie Traubenzucker; in Kaliumpermanganatlösung bewirkt sie schon in der Kälte eine Abscheidung von Superoxyd. Als Oxydationsproduct erhält man ein Gemenge von Säuren, unter denen sich auch Oxalsäure befindet; auf die nähere Untersuchung derselben bin ich jedoch bis jetzt nicht eingegangen.

Das Bromid, aus welchem die Sarkosinmesoharnsäure entstanden ist, kann man leicht aus ihr durch Zusammenbringen mit Bromwasser wieder erzeugen; es schlägt sich dabei sofort in farblosen Krystallen

nieder. Verwendet man an Stelle des Bromwassers Chlorwasser, so erhält man einen krystallischen Niederschlag, welcher die entsprechende Chlorverbindung darstellt; dieselbe zersetzt sich jedoch sofort in der Flüssigkeit auch für den Fall, dass man die entstehende Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Alkali neutralisirt.

Eine Jodverbindung konnte nicht hergestellt werden.

Die Sarkosinmesoharnsäure lässt sich mit Wasser, Salzsäure oder Ammoniaklösung längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzen, ohne wesentlich verändert zu werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Sarkosinharnsäure in Harnsäure zurückgeführt werden kann, lässt erwarten, dass es auch gelingen werde, eine Spaltung der Sarkosinmesoharnsäure auszuführen. Ich habe mich bereits überzeugt, dass man durch Schmelzen mit Kali das Sarkosin daraus gewinnen kann; mit der Untersuchung der anderweitigen Spaltungsproducte bin ich noch beschäftigt.

Da es bisher nicht gelungen ist, Stickstoff aus der Harnsäure zu entfernen, ohne dass zugleich ein Theil des Kohlenstoffes dem Molekül entrissen wird, so erscheint die Herstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung der Mesoharnsäure um so mehr von Wichtigkeit, als man aus ihrem Studium einigen Aufschluss über die Atomgruppen in der Harnsäure selbst erwarten darf. In nicht zu langer Zeit hoffe ich im Stande zu sein, über die Abkömmlinge der Sarkosinharnsäure Weiteres zu berichten.

Freiburg i./Br., den 8. März 1884.

Laboratorium des Prof. Baumann.

137. W. C. Howard: Ueber Thebain.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 14. März.)

Unter den zahlreichen Opiumalkaloiden steht nach dem Codein das Thebain dem Morphin empirisch am nächsten, indem das Molekül dieser drei Alkaloide neben einem Atom Stickstoff die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen enthält.

$C_{17}H_{19}NO_3$
Morphin

$C_{18}H_{21}NO_3$
Codein

$C_{19}H_{21}NO_3$
Thebain.

Die Beziehungen der beiden ersteren sind durch die Untersuchungen von Grimaux ¹⁾, v. Gerichten ²⁾ und neuerdings von

¹⁾ Compt. rend. 92, 1140; diese Berichte XIV, 1413a.

²⁾ Diese Berichte XV, 376a, 1484a, 2179b.

Hesse¹⁾ klargelegt worden und es war nun von besonderem Interesse etwaige nähere Verwandtschaft des dritten Alkaloids mit jenen beiden nachzuweisen; von diesem Gesichtspunkt aus wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt.

Ehe ich an die Mittheilung meiner Versuche gehe, will ich die über Thebain vorhandenen Beobachtungen kurz zusammenfassen. Die Zusammensetzung des von Pelletier²⁾ entdeckten, Paramorphin genannten, Alkaloids wurde von Anderson³⁾ festgestellt. Hesse⁴⁾ bestätigte die von Anderson gegebene Formel, untersuchte auch die Salze der Base ausführlich und lehrte die interessante Umwandlung des Thebains beim Aufkochen desselben mit Salzsäure in das isomere Thebenin kernen; weitere Einwirkung von starker Salzsäure verwandelt dieses in eine Thebaicin genannte schlecht charakterisirte Verbindung. Nach Beckett und Wright⁵⁾ ist Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung auf Thebain.

Wasserstoffaddition an Thebain konnten zu einem Homologen des Morphins führen, jedoch blieben diesbezügliche Versuche ohne Erfolg und es wurde nun untersucht, ob sich Brom addiren, und dann das Additionsprodukt vielleicht reduciren liesse.

Einwirkung von Brom auf Thebain. Bromthebaintetrabromid. In einer verdünnten Lösung des Thebains in Bromwasserstoffsäure verursacht Bromwasser die Ausscheidung einer schweren gelbrothen Verbindung, welche beim Umschütteln der Lösung wieder verschwindet so lange noch ein Ueberschuss des Thebains vorhanden ist. Durch einen Bromüberschuss wird die gelbrothe Verbindung gefällt; über Schwefelsäure getrocknet enthält sie nach dem Ergebniss zweier Analysen 55.7 und 55.4 pCt. Brom. Danach ergibt sich, dass je 6 Atome Brom mit einem Molekül Thebain in Reaktion traten und da die Verbindung bei Gegenwart von Thebain wieder in Lösung geht unter Bildung des nachstehend besprochenen Monobromthebains, so wird man sie als Bromthebaintetrabromid $C_{19}H_{20}BrNO_3Br_4$ aufzufassen haben, welches 56.3 pCt. Brom verlangt.

Bromthebain. Setzt man der Lösung des Thebains in Bromwasserstoffsäure soviel Bromwasser zu, dass gerade noch ein auch bei andauerndem Digeriren nicht mehr verschwindender Niederschlag entsteht und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak, so erhält man einen flockigen, anfangs röthlichen, später bläulich werdenden Niederschlag

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 203.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 16, 38.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 86, 184.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 61.

⁵⁾ Journ. of chem. Soc. 29, 652.

des Bromthebains, $C_{19}H_{20}BrNO_3$, wie das Resultat einer Analyse ergab. Von einer näheren Untersuchung der wenig charakterisirten Verbindung wurde vorläufig abgesehen, da die nachstehend beschriebene Spaltung des Thebains grösseres Interesse verdiente.

Spaltung des Thebains durch concentrirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Erwärmt man Thebain mit rauchender Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 90° , so beobachtet man nach kurzer Zeit reichliche Krystallausscheidung; die Röhren öffnen sich unter geringem Druck, es ist ein brennbares Gas nachweisbar. Die abfiltrirten mit concentrirter Säure ausgewaschenen und durch längeres Stehen über Aetzkali im Vacuum von anhaftender Säure befreiten Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, aus dem letzteren scheiden sich jedoch sofort nach eingetretener Lösung die schön krystallisirten, dann in Alkohol unlöslichen Salze einer neuen Base aus, während der Alkohol durch gelöste Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure saure Reaktion zeigt. Die direkten Reaktionsprodukte, (deren Analysen keine übereinstimmenden Zahlen lieferten), hat man daher als saure Salze aufzufassen. Für die Base schlage ich den Namen Morphothebain vor, um sie einerseits als Umwandlungsprodukt des Thebains zu kennzeichnen und andererseits ihre wahrscheinlich nahe Beziehung zu Morphin anzudeuten.

Saures chlorwasserstoffsäures Morphothebain wird erhalten durch Erwärmen von Thebain mit 10—15 facher Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf $80-90^\circ$. Nach ungefähr 5—10 Minuten scheiden sich aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit lange, weisse Nadeln aus; wenn die Menge derselben sich nicht mehr vermehrt, lässt man die Röhre erkalten, saugt das Krystallmagma auf einem Platinconus ab und wäscht mit concentrirter Salzsäure aus. Das durch längeres Stehen über Aetzkali vollkommen von Salzsäure befreite Produkt ist ein Haufwerk feiner, seidenglänzender, weisser Nadeln.

Das saure bromwasserstoffsäure Morphothebain wird auf ganz analoge Weise als ein mehr körnig-krystallinischer Körper erhalten.

Neutrales chlorwasserstoffsäures Morphothebain. Erwärmt man das saure chlorwasserstoffsäure Salz mit Alkohol, so scheidet sich nach momentaner Lösung das neutrale Salz in glänzenden, kleinen Krystallen aus. Diese sind in Alkohol vollkommen unlöslich, in Wasser aber ziemlich löslich; das Salz ist wasserfrei.

Die Analyse ergab: Kohlenstoff 63.3 pCt. und 63.62 pCt., Wasserstoff 6.4 pCt. und 6.14 pCt., Stickstoff 4.4 pCt., Chlor 10.8 pCt., während die Formel $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot HCl$ erfordert: Kohlenstoff 63.9 pCt., Wasserstoff 5.6 pCt., Stickstoff 4.13 pCt., Chlor 10.9 pCt.

Das neutrale bromwasserstoffsaurer Salz, auf gleiche Weise aus dem sauren Salz dargestellt, besteht aus feinen, seidenglänzenden, kurzen Nadeln, welche sich in Bezug auf Löslichkeit entsprechend dem salzsauren Salz verhalten.

Die Analyse ergab: Kohlenstoff 55.8 pCt. und 56.0 pCt., Wasserstoff 5.7 pCt. und 5.4 pCt., Brom 21.61 pCt., für die Formel $C_{17}H_{17}NO_3HBr$ berechnet man Kohlenstoff 56.04 pCt., Wasserstoff 4.94 pCt., Brom 21.9 pCt.

Salpetersaures Morphothebaïn, $C_{17}H_{17}NO_3, HNO_3 + 2H_2O$. Versetzt man die erwärmte Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes mit Silbernitrat, so scheidet sich beim Abkühlen das salpetersaure Salz in weissen, kleinen, zu Büscheln vereinigten Krystallen aus; dieselben lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, nehmen aber dabei immer eine violette Färbung an. In warmem Wasser und in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Das Salz enthält zwei Moleküle Wasser, welche im Vacuum bei 90° weggehen. Die Wasserbestimmung ergab 9.2 pCt., die Formel $C_{17}H_{17}NO_3, HNO_3 + 2H_2O$ verlangt 9.3 pCt.

Schwefelsaures Morphothebaïn, $(C_{17}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$. Durch Digeriren der wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes mit Silbersulfat oder durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Einengen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält man das Sulfat der Base mikrokrystallinisch oder bei ganz langsamem Verdunsten in bis millimetergrossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. (Prisma, Basis, Klinopinakoïd wurden beobachtet.) Das Salz enthält 7 Moleküle Krystallwasser, welche es im Vacuum bei 100° — 110° abgibt.

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	12.2	11.9 pCt.
$7 H_2O$	15.88	15.75 "

In Wasser ist das Salz leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Morphothebaïn wird aus seinen Salzen durch Alkalien, kohlen-saure Alkalien oder Ammoniak gefällt, ist im Ueberschuss der ersteren aber löslich und kann dann wieder durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren ausgeschieden werden. Die amorph flockig ausgefällte Base ist immer graublau gefärbt, welche Färbung beim Trocknen noch mehr hervortritt; in heissem Wasser ist die Base wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Benzol kann man schön ausgebildete, scharfkantige Krystalle erhalten, welche etwas gelb gefärbt sind; diese schmelzen bei 190° — 191° .

Die Lösung des salzsauren Morphothebaïns giebt Fällungen mit Goldchlorid und Platinchlorid, die entstehenden Doppelsalze sind jedoch unbeständig; mit Ferrocyankalium, Jodwismuthkalium, molybdänsaurem

Ammon, Quecksilberchlorid-Jodkalium und Kaliumchromat entstehen unlösliche Niederachtlüge. Die mit Pikrinsäure entstehende gelbe Fällung schmilzt unter Wasser und geht wieder in Lösung; das oxalsaure Salz, durch oxalsaures Ammon weiss amorph ausgefällt, ist schwer löslich in Wasser, wurde aber nicht krystallisirt erhalten.

Die charakteristischen Farbenreaktionen des Thebains und Thebenins mit Schwefelsäure beobachtet man bei Morphothebain nicht mehr, dieses oder vielmehr dessen schwefelsaures Salz, da die Base nicht ungefärbt erhalten wird, löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf.

Zum Schluss noch eine Angabe über die Ausbeute an Morphothebain; je concentrirter die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure angewandt wird zur Zersetzung des Thebains, desto mehr erhält man von der neuen Base und mit Bromwasserstoffsäure scheint die Ausbeute noch günstiger zu sein als mit Salzsäure, es wurde bis zu 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Thebains an bromwasserstoffsauerm Salz gewonnen.

Acetylmorphothebain. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde bromwasserstoffsäures Morphothebain mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Anhydrid durch Erwärmen mit Alkohol entfernt, und das Reaktionsprodukt durch Wasser abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Acetylverbindung in glänzenden Blättchen, welche bei 183° schmelzen. Die Analyse ergab 69.9 pCt. Kohlenstoff und 6.4 pCt. Wasserstoff, die Monacetylverbindung $C_{17}H_{16}NO_3$, C_2H_3O verlangt 70.1 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff.

Längeres Erhitzen der Acetylverbindung mit Acetanhydrid auf 150° veränderte die Verbindung nicht, Acetylchlorid liess sie verharzen, als sie damit im Wasserbad in geschlossener Röhre behandelt wurde.

Das Morphothebain konnte secundär aus Thebenin entstanden sein, es war daher angezeigt zu prüfen, ob das letztere vielleicht unter den Entstehungsbedingungen des Morphothebains dieses liefere; der Versuch ergab ein negatives Resultat; als salzsaures Thebenin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Druck erwärmt wurde, trat Verharzung ein.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thebain. Obwohl das Verhalten des Thebains gegen Essigsäureanhydrid es unwahrscheinlich machte, dass ein Hydroxyl in demselben vorhanden sei, wurde doch die Einwirkung des Pentachlorids geprüft. Zu dem Zweck wurde Thebain in Phosphoroxychlorid gelöst und Pentachlorid zugegeben unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Reaktions-

produkt, durch Wasser abgeschieden, war ein indifferenten Körper, welcher kein Chlor enthielt; von einer Analyse wurde abgesehen.

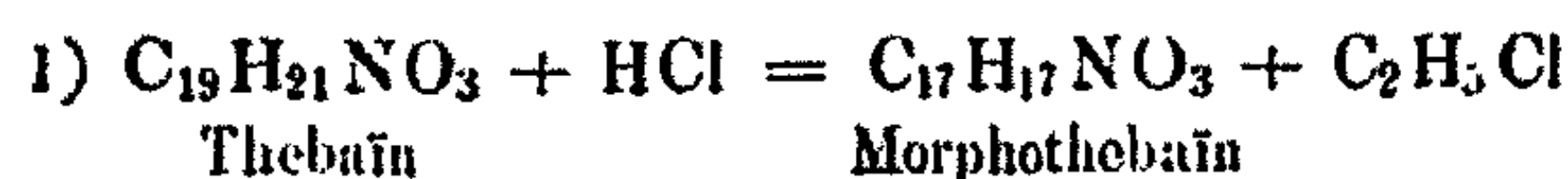
Additionsprodukte des Thebains mit Alkylhalogenen. Thebainmethyljodid. Dasselbe wurde dargestellt durch kurzes Erwärmen von Thebain, in Methylalkohol gelöst, mit einem Ueberschuss von Methyljodid; darauf folgender Zusatz von Aether schied das Ammoniumjodid krystallinisch aus. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in derben, kurzen, etwas gelb gefärbten Prismen, in Wasser ist die Verbindung ziemlich löslich. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten ein Molekül Alkohol, welches bei 100° weggeht. Die Analyse ergab bei der alkoholhaltigen Verbindung 52.8 und 52.1 pCt. Kohlenstoff, 6.1 und 6.1 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{19}H_{21}NO_3, CH_3J \cdot C_2H_6O$ verlangt 53.0 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff. Die getrocknete Verbindung lieferte 52.5 und 52.87 pCt. Kohlenstoff, 5.2 und 5.39 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{19}H_{21}NO_3, CH_3J$ verlangt 53.0 pCt. Kohlenstoff und 5.3 pCt. Wasserstoff.

Thebainäthyljodid, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln; die Analyse der lufttrockenen Verbindung gab folgende Zahlen: 52.79 pCt. Kohlenstoff, 5.45 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_5J$ 54.0 pCt. Kohlenstoff, 5.5 pCt. Wasserstoff.

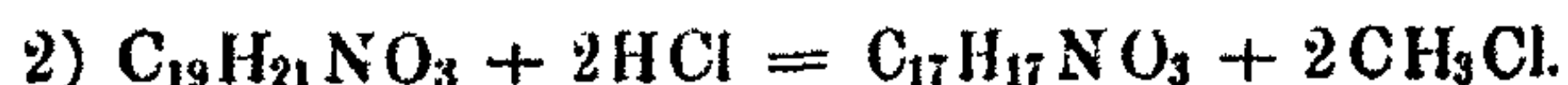
Thebainäthylchlorid, aus dem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt leicht aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in feinen, weissen Nadeln.

Thebainbenzylchlorid, wie obige Verbindungen gewonnen, krystallisirt in kleinen, warzigen Krystallen.

Beziehung des Morphothebains zu Thebain. Die Entstehung der neuen Base aus Thebain ist durch eine der beiden folgenden Gleichungen auszudrücken:



oder



Eine direkte Entscheidung, ob das abgespaltene Alkyl Aethyl oder Methyl sei, war unter den vorliegenden Verhältnissen nicht ausführbar; in dem ersten Fall musste das Morphothebain ein Hydroxyl, im anderen jedoch zwei Hydroxyle enthalten, darüber sollte die Einführung von Säureradikalen Aufschluss geben und die oben mitgetheilte Bildung eines Monoacetylmorphothebains würde nur für die Gegenwart eines Hydroxyls sprechen. Ich möchte die Frage jedoch noch unentschieden lassen. Das Vorhandensein eines Aethoxyls im Thebain scheint mir wenig wahrscheinlich, da in aus dem Thier- oder Pflanzenreich stam-

menden chemischen Verbindungen meines Wissens diese Gruppe noch nie beobachtet wurde; auch wird im Morphin ein Hydroxyl schwieriger acetyliert als das andere, es könnten bei Morphothebain ähnliche Verhältnisse vorliegen. Durch weitere Untersuchungen hoffe ich diese Frage zu erledigen und auch die weiteren Spaltungsprodukte des Morphothebains resp. Thebains zu gewinnen, ich konnte schon beobachten, dass unter verschiedenen Bedingungen eine flüchtige Base aus denselben gewonnen wird.

138. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Pyrrol.

(Eingegangen am 6. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Kocht man gleiche Theile Pyrrol, Hydroxylamin und kohlensauren Natrons in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler, so bildet sich nach einiger Zeit innerhalb des Kühlrohrs ein Anflug von kohlensaurem Ammoniak, während sich die Flüssigkeit schmutzig roth färbt.

Bringt man darauf den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine röthlich gefärbte Krystallmasse, die sich nicht vollständig in kaltem Wasser löst. Diese Masse auf ein Filter gebracht, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, mehrere Male unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert beim Erkalten weisse Krystallkrusten, die bei 175.5° schmelzen. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

C	41.14 pCt.
H	6.95 »
N	24.21 »

Diese Zahlen weisen auf folgende Formel: $C_4H_8N_2O_2$, welche verlangt:

C	41.38 pCt.
H	6.89 »
N	24.14 »

Vorläufig können wir über die Constitution dieses Körpers nichts Bestimmtes sagen; die obige Formel deutet aber auf folgende Zusammensetzung:



Die Entstehung dieses Körpers würde folgender Gleichung entsprechen:



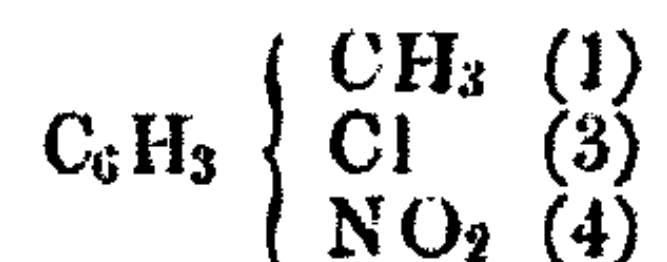
Wir hoffen in kürzester Frist über diese Reaktion nähere Mittheilung zu machen und gedenken dieselbe auf verwandte Substanzen anzuwenden.

Rom, Istituto Chimico della R. Università, den 3. März 1884.

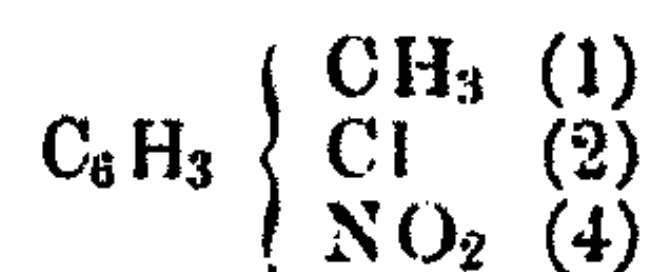
190. Eug. Lellmann: Ueber Wachendorff's Chlornitrotoluol.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Paranitrotoluol erhielt Wachendorff¹⁾ ein Chlornitrotoluol, welchem derselbe die Constitution



zuschreibt, da durch Oxydation dieses Toluolderivates eine Chlornitrobenzoësäure entstehen und sich durch den Schmelzpunkt als identisch mit einer von Hübner²⁾ durch Nitrirung von Metachlorbenzoësäure erhaltenen Chlornitrobenzoësäure erwiesen haben soll. Gewisse theoretische Betrachtungen, deren Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde, liessen mir trotz der Uebereinstimmung der Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen entstandenen Säuren die Identität beider zweifelhaft erscheinen, und ich unternahm es daher, zwischen der Constitutionsformel Wachendorff's und der mir als richtig erscheinenden Formel



eine Entscheidung auf experimentellem Wege zu suchen. Das Resultat dieser Versuche hat ergeben, dass erstere Formel zu verwerfen und durch die zweite zu ersetzen ist.

Paranitrotoluol wurde nach Wachendorff's Angaben chlorirt und das ölige Rohprodukt öfters mit Salzsäure und schliesslich mit Wasser bis zum Festwerden gewaschen. Es empfiehlt sich sodann, das Chlornitrotoluol mit Wasserdämpfen überzudestilliren und die übergegangene farblose, krystallinische Masse durch einmaliges Um-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1866, 614; Ann. Chem. Pharm. 222, 95.

krystallisiren aus Alkohol vollends zu reinigen. Der Schmelzpunkt der durch Chlor- und Stickstoffbestimmungen als rein erkannten Substanz lag bei 65.5° . Ich unterwarf das Chlornitrotoluol der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, bis die Anfangs als Oel auf der Flüssigkeit schwimmende Verbindung sich klar gelöst hatte; sodann wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindampfen des Filtrates schieden sich lange, breite Nadeln des salzsauren Chlortoluidins aus, welchen eine geringe Menge einer in kleinen Blättchen krystallisirender Substanz beigemischt war; letztere Verbindung erwies sich als schwefelsaures Salz derselben Basis, da, wie sich nachträglich herausstellte, die zur Reduktion verwendete Salzsäure nicht unbeträchtlich durch Schwefelsäure verunreinigt war. Es gelang indessen mit leichter Mühe, beide Salze zu trennen, da das schwefelsaure sehr schwer, das salzsaure sehr leicht in Wasser löslich ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren beider Verbindungen aus säurehaltigem Wasser erhielt ich das Sulfat in kleinen, farblosen Blättchen und das Chlorhydrat in fast farblosen, bis zu $1\frac{1}{2}$ cm breiten Nadeln, für deren Entwicklung in die Länge nur die Wände des Gefäßes ein Hinderniss zu bilden scheinen; es wurden öfters Nadeln von 25 cm Länge erhalten.

Die Analyse des Sulfats ergab für die Formel $(C_6H_5CH_2ClNH_2)_2H_2SO_4$ stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
N	7.68	7.35 pCt.
Cl	18.74	18.64

Dem salzsauren Salz kommt die Formel $C_6H_5CH_2ClNH_2 \cdot HCl$ zu, wie eine Stickstoffbestimmung ergab:

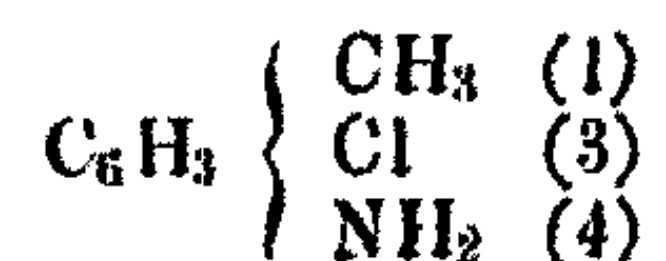
	Gefunden	Berechnet
N	7.98	7.87 pCt.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Basis durch Sodalösung als röthliches Oel abgeschieden, mit Wasser überdestillirt und rektificirt; von einem sehr geringen Rückstande abgesehen, destillirte die ganze Quantität bei $237-238.5^{\circ}$ als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über die, bei $10-12^{\circ}$ zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt bei 26° lag. Bei längerem Aufbewahren nimmt die Substanz allmählich eine röthliche Farbe an.

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.95	25.09 pCt.

Die Basis löst sich in fast allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht.

Wroblewsky ¹⁾ hat durch Chloriren von Paracetoluid ein Chlortoluidin erhalten, dem die Formel



zugeschrieben werden muss, wie die Ueberführung in Metachlortoluol ergibt; dieses Chlortoluidin, welches, falls Wachendorff's Constitutionsformel richtig wäre, mit dem soeben beschriebenen identisch sein müsste, unterscheidet sich deutlich von der neuen isomeren Verbindung, wie eine Vergleichung der Siedepunkte und der Eigenschaften der salzsauren Salze ergibt:

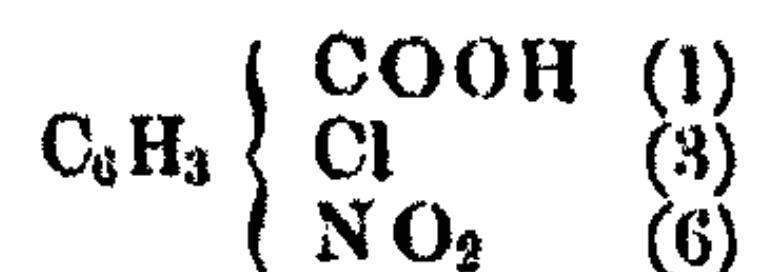
Wroblewsky hat den Siedepunkt 222° und kein Festwerden der Flüssigkeit beobachtet, sein Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen Prismen.

Trotz dieser Verschiedenheit der Eigenschaften habe ich die Stellung des Chloratoms in dem von mir dargestellten Chlorparatoluidin noch durch Ueberführung desselben in Orthochlortoluol und Oxydation dieser Verbindung zu Orthochlorbenzoësäure nachgewiesen. Erwärmt man die alkoholische Lösung der Basis auf dem Wasserbade und giebt die erforderliche Menge Aethylnitrit hinzu, so scheidet beim Erkalten und bei geeigneter Concentration das Diazoamidderivat als eine voluminöse, aus kleinen gelben Nadeln bestehende Masse ab; fügt man mehr Alkohol und Aethylnitrit hinzu und erwärmt, so macht sich bald eine Entwicklung von Stickstoff und Aldehyd bemerkbar, die unter Umständen so heftig werden kann, dass durch Abkühlung des Gefässes ein Ueberschäumen verhütet werden muss. Die Reaktion ist bald beendigt, man destillirt Alkohol, Aldehyd und überschüssiges Aethylnitrit auf dem Wasserbade ab, versetzt den dunkel gefärbten, öligen Rückstand mit Wasser und destillirt wieder. Das mit Wasser übergegangene Orthochlortoluol wurde, da seine Identificirung durch den Siedepunkt (Metachlortoluol hat beinahe denselben Siedepunkt) nicht sicher genug zu sein schien, mit Kaliumpermanganat in Orthochlorbenzoësäure übergeführt und diese durch den Schmelzpunkt 136.5° als solche erkannt.

Hiermit ist also erwiesen, dass beim Chloriren von Paranitrotoluol das Chloratom zur Methylgruppe in die Orthostellung tritt, und dass die durch Oxydation des Chlornitrotoluols entstehende Chlornitrobenzoësäure nicht identisch mit der oben erwähnten Hübner's sein kann, der man nach Analogie der Schmelzpunkte der durch Nitrirung von Metachlor- und Metabrombenzoësäure entstehenden je

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 196.

zwei isomeren Chlornitro- und Bromnitrobenzoesäuren wohl die Constitution:



zuschreiben darf.

Tübingen, den 7. März 1884.

140. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

(Dritte Mittheilung.¹⁾)

(Eingegangen am 10. März; vorgetragen durch Eug. Soll.)

Wie aus zwei vorhergehenden Mittheilungen ersichtlich²⁾, suchten wir durch Einwirkung von Chlor auf Aethyl- und Orthopropylsulfonverbindungen nach, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausdehnen kann. In derselben Absicht wurde die Einwirkung des Chlors auf die resp. Amylsulfonverbindungen untersucht.

I. Einwirkung von Chlor auf Amylsulfonsäure.

Das Chlor wirkt auf Amylsulfonsäure ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$) nur unter Einfluss eines starken Lichtes. Man erhält Monochloramylsulfonsäure ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClSO}_3\text{H}$), Chlorsulfosäure und eine Chlorverbindung des Amyls. Durch Substituierung mehrerer Wasserstoffatome der Amylsulfonsäure durch Chlor bewirkt man die Austreibung der Sulfongruppe, was wir schon in unseren früheren Untersuchungen beobachtet hatten und kürzlich durch H. Werner für die aromatischen Verbindungen bestätigt worden ist³⁾.

II. Einwirkung von Trichlorjod auf Amylsulfonsäure.

Die Säure wurde mit Trichlorjod in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt.

Wenn die Körper in solchen Verhältnissen zusammengemengt worden sind, dass nur die Substitution eines Wasserstoffatoms erreicht werden soll (nach folgender Gleichung $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H} + 2\text{ICl}_3 = \dots$), so bilden sich Chlorwasserstoffsäure, Monochloramylsulfonsäure,

¹⁾ Ausführlich: Bull. de l'Académie de Belgique (3) t. VII, No. 1, 1884.

²⁾ Diese Berichte XV, 445 und XVI, 326.

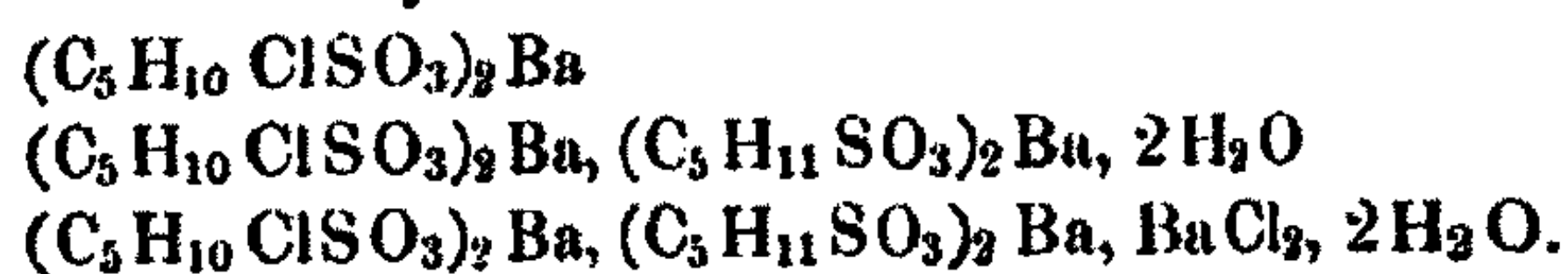
³⁾ Diese Berichte XVI, 617.

Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$, Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$ und Chlorsulfonsäure. Die Reaktion ist also nicht einfach und kann nicht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die zuerst gebildete Monochlorsulfonsäure reagiert nochmals mit Trichlorjod, so dass durch Einführung mehrerer Chloratome die Sulfo-Gruppe ausgetrieben wird. Chlor unter Einfluss des Sonnenlichtes und Trichlorjod wirken also auf Amylsulfonsäure auf ähnliche Weise ein, nur dass die Einwirkung des Chlorjods lebhafter ist.

Wir stellten das Baryumsalz der Monochlorsulfonsäure dar. Jenes Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol auf, krystallisiert schwierig und bildet mit Chlorbaryum und Amylsulfonsäure molekulare Verbindungen. Die durch folgende Formeln ausgedrückten Salze wurden rein erhalten und analysiert:



Ist aber dagegen das Trichlorjod im Ueberschuss ($3 C_5H_{11}SO_3H$ und $22 ICl_3$), so bilden sich Dichlor- und Monochlorsulfonsäure, viele Chlorverbindungen des Amylens, Hexachlor- und Tetrachlorkohlenstoff, Chlorosulfonsäure und Chlorwasserstoffsäure. Dadurch dass sich eine Dichlor- und keine Trichlorsäure bildet, kann man zu dem Schluss geführt werden, dass die Einführung eines dritten Chloratoms in das Molekül die Ausscheidung der Sulfo-Gruppe bewirkt.

Die Amylsulfonsäure reagiert also anders mit Chlor als die niederen Homologe, denn in denselben Bedingungen bilden diese nur sehr wenig Monochlorsäuren, dagegen viele Chlorkohlenstoffverbindungen; jedenfalls konnten keine Dichlorsäuren isoliert werden.

III. Einwirkung von Chlor auf Diamylsulfon.

Das Chlor scheint nicht direkt mit Diamylsulfon zu reagieren; dem Sonnenlicht ausgesetzt lässt sich durch Entweichen von Salzsäure eine Zersetzung wahrnehmen, aber diese hört bald auf; auch war es uns unmöglich die Zersetzungsprodukte zu trennen.

Die Anwendung des Trichlorjods giebt ein besseres Resultat. Nach Erwärmung in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhält man:

- a) Monochlordiamylsulfon $(C_5H_{10}Cl)SO_2(C_5H_{11})$, eine bei 330° siedende schwere Flüssigkeit;
- b) Dichlordiamylsulfon $(C_5H_{10}Cl)SO_2(C_5H_{10}Cl)$ oder $(C_5H_9Cl_2)SO_2(C_5H_{11})$, welches ohne Zersetzung nicht destilliert werden kann;
- c) eine grosse Quantität Tri- und Tetrachlorverbindungen des Amylens, sowie Sulfurylchlorid.

So viel wir wissen, sind die Chlorsulfonverbindungen bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Diese Verbindungen sollen später näher untersucht werden.

Es ist leicht ersichtlich, dass das Trichlorjod auf dieselbe Weise auf Diamylsulfon und Amylsulfonsäure einwirkt; die Bildung von $C_5H_{10}Cl \cdot SO_2 \cdot C_5H_{11}$ und $(C_5H_{10}Cl)_2SO_2$ beweist, dass in einem Molekül ein oder zwei Chloratome neben einer Sulfogruppe bestehen können.

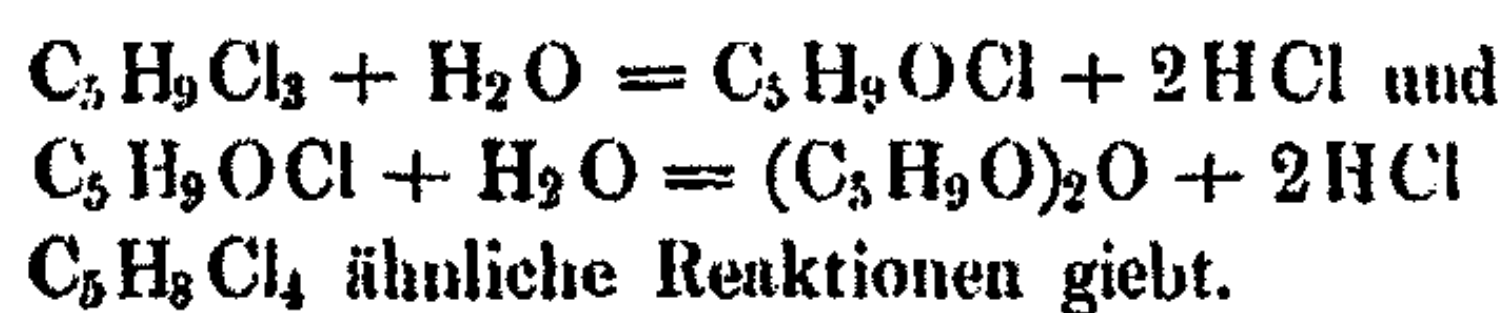
IV. Einwirkung von Chlor auf Amyloxysulfid $(C_5H_{11})_2SO$.

Wir liessen Chlor auf Amyloxysulfid bei Anwesenheit von Wasser einwirken, um dieselben Bedingungen wie bei den Aethyl- und Orthopropyloxysulfiden beizubehalten:

Es wurden gebildet:

1. das Chloranhydrid der Amylsulfonsäure $C_5H_{11}SO_2Cl$,
2. Amylsulfonsäure,
3. Monochloramylsulfonsäure,
4. eine grosse Quantität Diamylsulfon,
5. Valeriansäureanhydrid,
6. Valeriansäure,
7. Monochlorvaleriansäure,
8. das Chloranhydrid der Valeriansäure,
9. ein Gemenge von Tri- und Tetrachloramylenderivaten ($C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$),
10. Salzsäure u. s. w.

Die Gegenwart dieser Körper wurde durch Analyse nachgewiesen. Die Bildung der Valeriansäurederivate findet wohl ihren Grund in der Entstehung von $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$, denn wir haben nachweisen können, dass



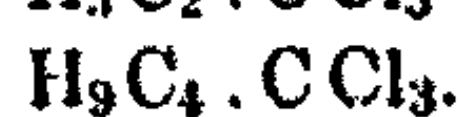
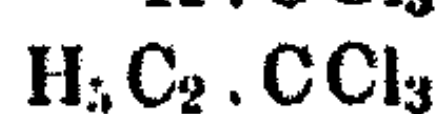
Es ist nebenbei zu bemerken, dass wir früher bei der Einwirkung von Chlor auf Propyloxysulfid die Bildung von Propionsäure aus Trichlorpropan haben beobachten können.

Die Einwirkung von Chlor auf Amyloxysulfid bei Anwesenheit von Wasser kann durch folgende Reaktionen kurz erläutert werden:

1. $(C_5H_{11})_2SO + 4Cl_2 + H_2O = C_5H_{11}SO_2Cl + C_5H_9Cl_3 + 4HCl$,
2. $(C_5H_{11})_2SO + Cl_2 + H_2O = (C_5H_{11})_2SO_2 + 2HCl$,
3. $C_5H_{11}SO_2Cl + H_2O = C_5H_{11}SO_3H + 2HCl$ und
4. $C_5H_9Cl_3 + H_2O =$ (siehe oben).

Es folgt aus diesen Untersuchungen, dass die Amylsulfonverbindungen mehr Neigung haben Chlorverbindungen zu bilden als die resp. niederen Homologe.

Wir wollen jedoch dadurch nicht behaupten, dass die Amylgruppe eine zu grosse sei, um sich dem Einflusse der Sulfongruppe ganz zu unterwerfen. Es geht nämlich aus der Natur der erhaltenen Chlorverbindungen hervor, dass bei der Substituierung eines Wasserstoffatoms im Molekül das Chlor stets an das mit der Sulfongruppe verbundene Kohlenstoffatom antritt: als Beweis diene die Nichtbildung des Taurins $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sondern die Entstehung eines Isomeren desselben $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ aus der Monochloräthylsulfonsäure; und dass die durch Austreibung der Sulfongruppe erhaltenen Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sämtlich Homologe des Chloroforms sind.



Diese Untersuchungen werden mit anderen Sulfonverbindungen weiter durchgeführt.

141. Ludwig Knorr: Synthese von Chinolinderivaten.

[Zweite Mittheilung.]

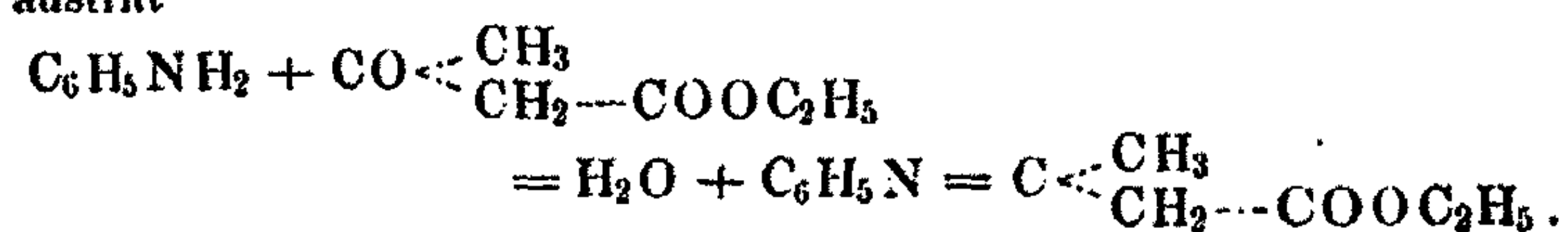
(Eingegangen am 12. März.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich eine Synthese mitgeteilt, welche zu Chinolinderivaten führt, die sowohl im Benzol- als Pyridinkern substituiert sein können.

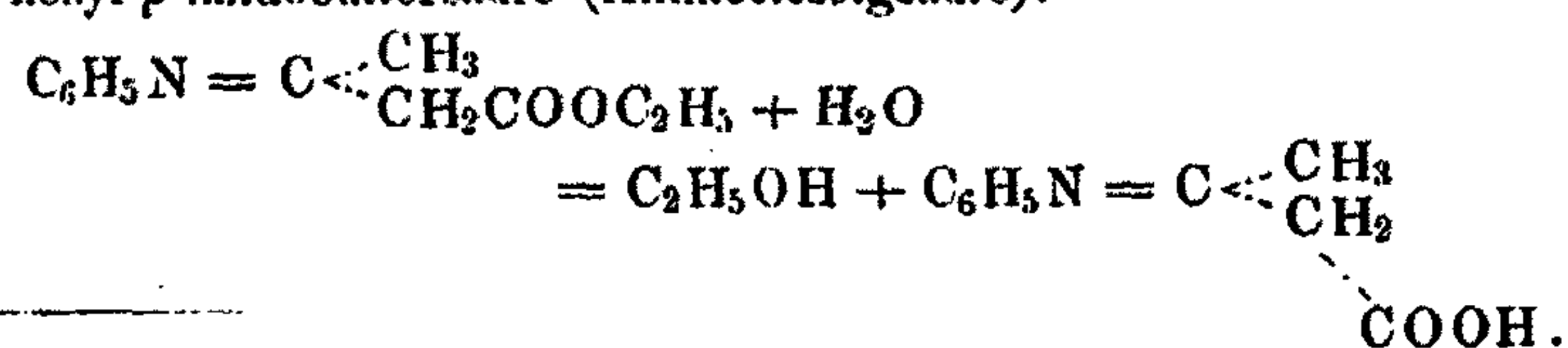
Es gelingt leicht, die Phasen der Reaktion einzeln zu verfolgen.

Anilin und Acetessigester z. B. reagiren in folgender Weise:

1. In der Kälte schon condensiren gleiche Moleküle unter Wasser-
austritt

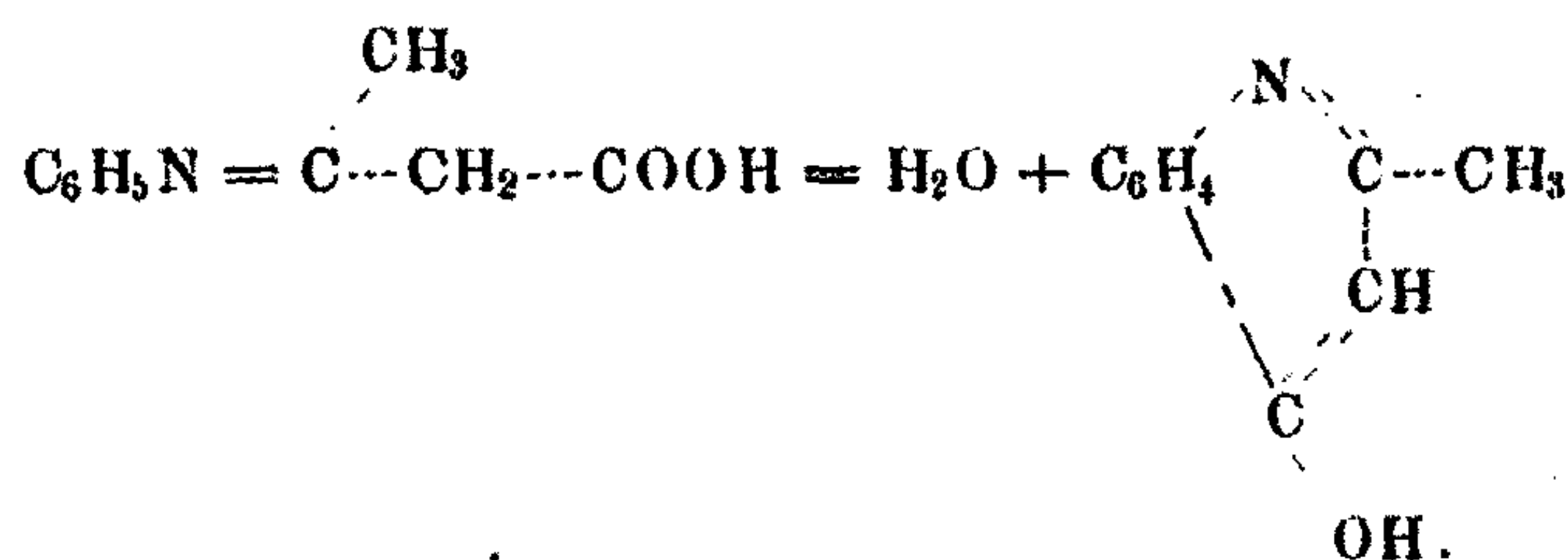


2. Beim Erhitzen unter Druck wirkt das gebildete Wasser ver-
seifend auf die Aethergruppen und unter Alkoholaustritt entsteht die
Phenyl- β -imidobuttersäure (Anilacetessigsäure):



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2593.

3. Unter dem Einfluss condensirender Mittel greift die Carboxylgruppe condensirend in die Orthostellung des Benzolkerns ein unter Bildung des γ -Oxy- α -methylchinolins:



Um die allgemeine Anwendbarkeit der Synthese zu erproben, habe ich mit Hilfe derselben eine Reihe weiterer Chinolinderivate dargestellt, die ich im Folgenden ganz kurz beschreiben werde, indem ich mir vorbehalte, die ausführliche Beschreibung an anderer Stelle zu bringen.

Es scheint in der That, dass ebenso wie Anilin und Acetessigester die meisten primären aromatischen Amine mit den Carboketonsäureestern der allgemeinen Formel $\text{R}_1 \cdots \text{CO} \cdots \text{CHR}_2 \cdots \text{COOR}_2$ reagiren können. Freilich wird diese Ansicht durch das bis jetzt gesammelte sehr lückenhafte Material noch keineswegs bewiesen und möchte ich mir durch diese Publikation nur die ungestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes sichern.

Anilin und Acetessigester.

Zur Gewinnung der Phenyl- β -imidobuttersäure erhitzt man am besten ein Gemisch gleicher Moleküle von Anilin und Acetessigester 4–5 Stunden im Rohr auf etwa 150–160°. Die Reaktionsmasse wird auf dem Wasserbade vom gebildeten Alkohol befreit, worauf sie leicht in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann.

Durch Waschen mit Benzol-Ligroine trennt man die Krystalle der anhängenden Mutterlauge und erhält sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroine in reinem Zustande.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
C	67.58	67.71 pCt.
H	6.06	6.21 »

Die Substanz ist analog der Anilbrenztraubensäure constituirt, sie ist der erste Repräsentant der aromatisch substituirten p -Imidosäuren. Sie steht in ihrem Verhalten den Amidosäuren sehr nahe, liefert mit Säuren und Basen Salze, von denen das grüne Kupfersalz besonders charakteristisch ist, wird wie alle Amidosäuren durch Eisenchlorid

dunkelviolet gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und Ligroine, schwer in kaltem Benzol und Ligroine.

Bei mehrstündiger Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in der Kälte wird sie glatt in γ -Oxychinaldin verwandelt. Dieselbe Condensation erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit 30proc. Salzsäure im Rohr auf 120° .

Die klare Lösung der Substanz in concentrirtem Alkali trübt sich beim Erhitzen ölig. Das gebildete Oel ist in Aether leicht löslich, riecht ähnlich dem Anilin, giebt aber die Chlorkalkreaktion nicht.

Orthotoluidin und Acetessigester.

Ganz in derselben Weise wie Anilin condensiren sich seine Homologen mit Acetessigester.

Gleiche Moleküle Orthotoluidin und Acetessigester wurden im Rohr auf 150° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse krystallisirt nach dem Wegdunsten des Alkohols, die Orthotolyl- β -imidobuttersäure in schönen flachen Nadeln. Dieselbe wurde nicht isolirt, sondern gleich durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in Orthotolu- γ -oxychinaldin verwandelt. Dieses zeigt dieselben Eigenschaften wie das γ -Oxychinaldin. Es wird am leichtesten durch wiederholtes Auflösen in Alkali und Ausfüllen mit Essigsäure gereinigt. Ein Präparat vom Schmelzpunkt 185° gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}ON$
C	75.80	76.3 pCt.
H	6.39	6.36 »

Paratoluidin und Acetessigester.

Ein Gemisch gleicher Moleküle beider Körper wurde im Rohr einige Stunden auf 160° erhitzt.

Die Reaktionsmasse schied in der Kälte schöne Krystalle der Paratolyl- β -imidobuttersäure aus, die in ihrem Verhalten der Phenyl- β -imidobuttersäure vollkommen gleichen.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	68.69	69.01 pCt.
H	6.75	6.81 »

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird die Säure glatt in Paratolu- γ -oxychinaldin übergeführt.

Beim Verdünnen mit wenig Wasser scheiden sich schöne Nadeln des Sulfats aus, die durch mehr Wasser zerlegt werden. Das so er-

haltene Paratolu- γ -oxychinaldin hat den Schmelzpunkt 245° und ist nach dem Ergebniss der Analyse sofort rein.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}ON$
C	76.16	76.30 pCt.
H	6.22	6.36 "

β -Naphtylamin und Acetessigester.

Beim β -Naphtylamin erfordert die Condensation etwas höhere Temperaturen als bei Anilin seinen Homologen.

Während Anilin schon bei 120° mit Acetessigester zu Phenyl- β -imidobuttersäure condensirt, erhält man beim Naphtylamin unter diesen Bedingungen ein öliges Produkt unter Wasseraustritt.

Erhitzt man dagegen auf $150-180^{\circ}$, so resultirt eine feste, krystallinische Masse, die man zweckmässig durch Auswaschen mit Alkohol von etwas anhaftender Mutterlauge trennt.

Der feste Körper ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich — er krystallisirt aus viel Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200° . Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{20}ON$
	I.	II.	
C	81.6	82.4	81.8 pCt.
H	5.9	5.7	5.7 "

Demnach stellt der Körper das Naphtalid der β -Naphtyl- β -imidobuttersäure dar. Seine Reaktionen bestätigen diese Formel.

Kocht man das Naphtalid mit 4 procentiger Salzsäure, so verschwinden die Krystalle unter Bildung eines Oeles, das leicht in Aether geht, während sich in der sauren Lösung ziemliche Mengen β -Naphtylamin nachweisen lassen. Der Aetherrückstand krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° .

Ein aus Ligroin krystallisirtes Präparat gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$
C	74.1	74.00 pCt.
H	5.79	5.73 "

Diese Zahlen und die Reaktionen des Körpers geben ihn als die β -Naphtyl- β -imidobuttersäure zu erkennen.

Sie entsteht auch bei der Condensation von β -Naphtylamin und Acetessigester neben ihrem Naphtalid und wird aus der Mutterlauge desselben durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen.

Löst man die Säure in concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, so tritt plötzlich Ausscheidung feiner Nadeln ein. Dieselben stellen ein Hydrochlorat dar, das durch Waschen mit Wasser zerlegt wird. Die rückständige Base erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol in flachen, glitzernden Nadeln vom Schmelzpunkt 286° . Die

Analyse giebt den Körper als β -Naphtho- γ -oxychinaldin zu erkennen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{11}NO$
	I.	II.	
C	80.56	80.34	80.38 pCt.
H	5.25	5.35	5.27 »

Das β -Naphtho- γ -oxychinaldin kann auch direkt aus dem Naphthalid vom Schmelzpunkt 200° durch Kochen mit starker Salzsäure unter Naphthylaminabspaltung gewonnen werden.

Es verhält sich dem γ -Oxychinaldin ganz ähnlich, liefert prächtige Salze, die durch Wasser zersetzt werden und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Das Destillat erstarrt in Nadeln.

Wird es mit der 20fachen Menge Zinkstaub erhitzt, so resultirt ein öliges Destillat, das nach einiger Zeit in Nadeln erstarrt. Dieselben wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und durch Zusatz von chromsaurem Kali ein braunes, schmieriges Chromat gefällt, das aus Wasser in Drusen krystallisirt.

Aus dem Chromat wurde die Base durch Ammoniak frei gemacht, ausgeäthert, und so als strahlige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 88° erhalten.

Sie zeigte alle Eigenschaften eines Naphthochinaldins.

Die Lösungen in Säuren fluoresciren concentrirt grün, verdünnt intensiv blau.

Das Platindoppelsalz ist schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	24.3	24.4 pCt.

Die Base destillirt unzersetzt und erstarrt wieder zu gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt $88-89^{\circ}$.

Aus Ligroin krystallisirt hat sie den Schmelzpunkt $91-92^{\circ}$.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie eine Hydrobase. Die Farbenreaktionen mit Benzotrichlorid und Phtalsäureanhydrid zeigt sie nicht.

Man durfte erwarten, nach der Methode von Döbner und Miller ein Chinaldin zu erhalten, welches mit dem von mir dargestellten identisch wäre. Ich habe dieses deshalb zum Vergleich dargestellt. Sonderbarer Weise sind beide Basen verschieden. Ich unterlasse weitere Angaben über die zum Vergleich dargestellte Base, um das Arbeitsgebiet genannter Herren nicht zu berühren.

Die Dampfdichte des von mir erhaltenen Chinaldins wird zeigen, ob ein einfaches Isomeres des β -Naphthochinaldins von Döbner und Miller vorliegt, oder ob bei der Zinkstaubdestillation 2 Moleküle zum Dichinaldin zusammengetreten sind.

Die Condensationsprodukte von α -Naphthylamin mit Acetessigester sind noch nicht analysirt. Das α -Naphtho- γ -oxychinaldin zeigt den Schmelzpunkt 292°.

Orthophenylendiamin und Acetessigester.

1 Molekül *o*-Phenylendiamin wurde in 2 Molekülen Acetessigester aufgelöst und das Gemisch im Rohr auf 170° erhitzt. Es resultirte ein Brei von Krystallen, die mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurden. Die Substanz wurde so in prachtvollen Blättchen vom Schmp. 176° erhalten und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für die Phenylendiimidobuttersäure $C_{11}H_{10}N_2O_4$
C	60.47	60.87 pCt.
H	5.78	5.80 »

Die Substanz zeigt genau dieselben Reaktionen wie die Paratolyl- β -imidobuttersäure, ist Säure und Base, giebt ein prächtiges Hydrochlorat, Chloroplatinat, aber keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Die weitere Condensation ist bis jetzt nicht gelungen..

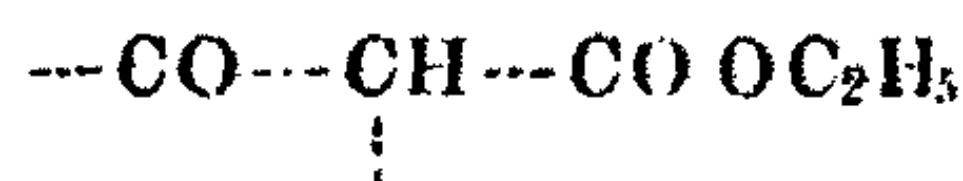
30 procentige Salzsäure regenerirt bei 120° Phenylendiamin.

Paratoluidin und Succinylobernsteinsäureäther.

Um die allgemeine Gültigkeit der von mir gefundenen Reaktion für die Carboketonsäureester der allgemeinen Formel



zu prüfen, studirte ich die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf den Succinylobernsteinsäureester, in welchem sich zweimal die Atomgruppierung



findet.

In der That reagirt Succinylobernsteinsäureester mit primären Aminen unter Wasser und Alkoholaustritt.

Erhitzt man denselben mit überschüssigem Paratoluidin im Oelbad auf 200°, so tritt Wasserabscheidung ein. Sobald das durch's zurückfließende Wasser verursachte Prasseln aufgehört hat, lässt man die Masse erkalten und kocht den erstarrten Krystallbrei mit Alkohol aus. Man erhält so schöne Nadeln vom Schmp. 263°. Dieser Körper ist ausserordentlich beständig, siedet unzersetzt, ist unlöslich in Säuren, Alkalien und fast allen anderen Lösungsmitteln. Die Analyse ergibt Zahlen, welche auf die Formel $C_{31}H_{33}N_3O_3$ stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{33}N_3O_3$
C	75.09	75.15 pCt.
H	6.57	6.66 »

Demnach verläuft die Bildung der Substanz nach der Gleichung:
 $C_{12}H_{16}O_6 + 3C_7H_7NH_2 = 2H_2O + C_2H_5OH + C_{31}H_{33}N_3O_3.$

Weitere eingehende Untersuchungen, namentlich über weitere Condensation dieses Körpers, würden wohl sicheren Aufschluss über seine Constitution bringen.

In ähnlicher Weise condensirt Succinylobernsteinsäureäther mit Anilin zu einem Produkt vom Schmp. 210°.

Eine Reihe weiterer Condensationen von primären Aminen mit Substitutionsprodukten des Acetessigesters, mit Benzoylessigester, Diacetbernsteinsäureester u. s. w. sind in Angriff genommen; auch hoffe ich bei Anwendung der Diketone von der Formel



direkt zu sauerstofffreien Körpern aus der Chinolinreihe zu gelangen.

142. L. Knorr: Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

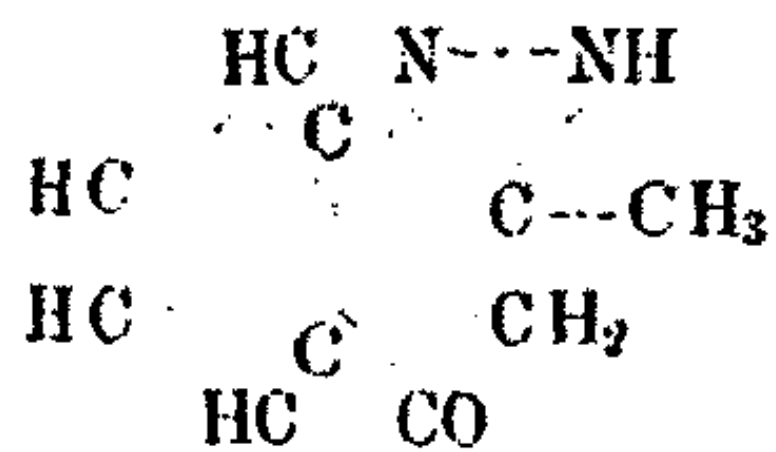
(Eingegangen am 12. März.)

Im Jahrgang XVI dieser Berichte, S. 2597, habe ich einen Körper von der empirischen Formel $C_{10}H_{10}N_2O$ beschrieben, der als Repräsentant einer grossen Körperklasse wohl einiges Interesse verdient.

Er entsteht durch Condensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Acetessigester unter Wasser- und Alkoholaustritt nach der Gleichung:



Obschon die Constitution des Condensationsproduktes nicht endgiltig festgestellt ist, so gebe ich doch, um eine rationelle Nomenklatur für die neue Körperklasse zu gewinnen, die hypothetische Formel:



als wahrscheinlichsten Ausdruck für seine Constitution und nenne dasselbe:

Oxymethylechinizin.

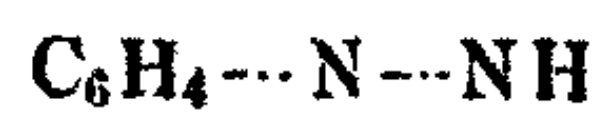
Das Oxymethylechinizin scheint die merkwürdige Atomgruppe:



zu enthalten, welche sich nach Fischer und Besthorn¹⁾ im Phenylsulfocarbizin vorfindet, mit dem es in seinen Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung zeigt:



Phenylsulfocarbizin

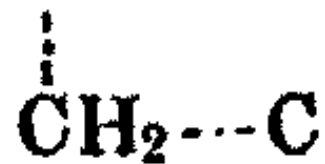
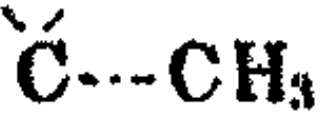
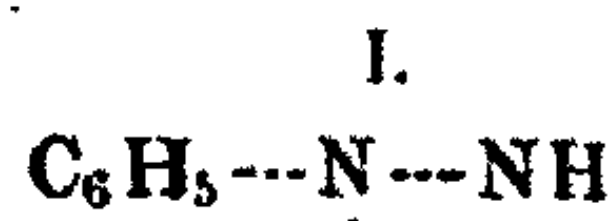


Oxymethylechinizin.

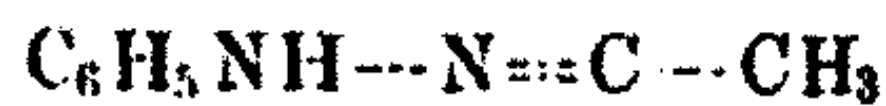
Die gegebene Formel wird durch folgende Thatsachen sehr wahrscheinlich gemacht.

Die Synthese des Oxymethylechinizins verläuft in 2 Phasen. Erst condensirt Acetessigäther unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin nach Emil Fischer's allgemeiner Reaktion.

Für den hierbei gebildeten Phenylhydrazinacetessigester sind 2 Formeln möglich:



II.



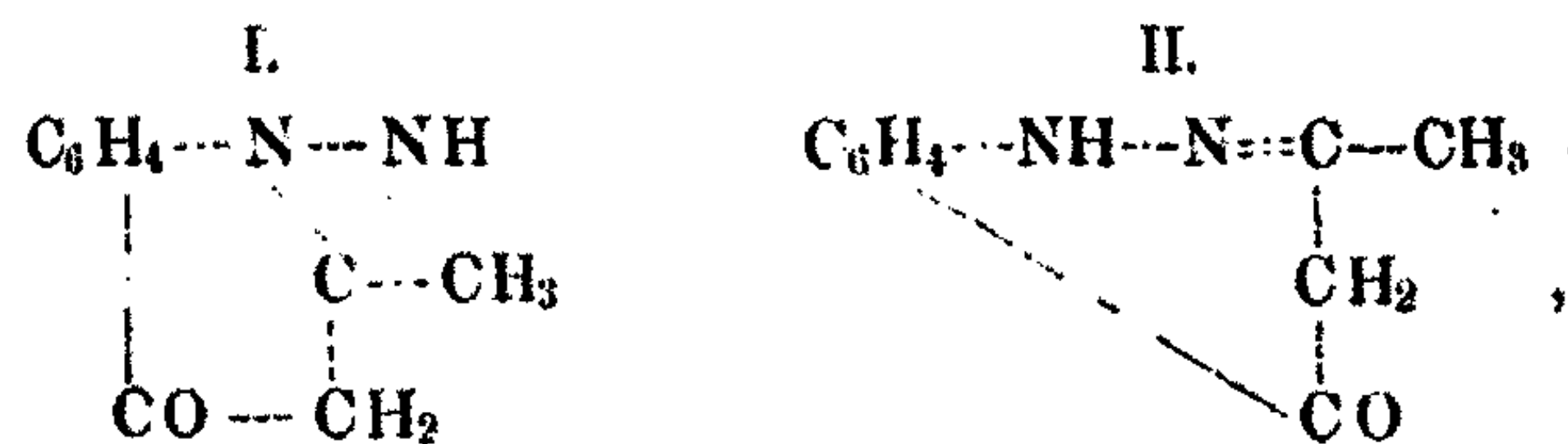
Dies Produkt wurde, weil schwer zu reinigen, nicht analysirt, wohl aber sein aus Paratolylhydrazin gewonnenes Homologes.

Der Phenylhydrazinacetessigester erleidet beim Erhitzen weitere Condensation unter Alkoholaustritt.

Ohne Zweifel tritt dabei die Aethoxygruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns und nicht mit dem dritten am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatom als Alkohol aus, da das neue Condensationsprodukt noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthält, das sich durch Alkyl- und Schwefelsäureradikale und Metalle substituiren lässt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 332.

Für die Constitution des Oxymethylchinizins wären demnach wieder 2 Formeln möglich:



von denen ich der ersten den Vorzug gebe, da es mir bis jetzt nicht gelang, aus den sekundären Hydrazinen die alkylirten Chinizinabkömmlinge zu gewinnen, was nach der II. Formel wohl zu erwarten wäre.

Die Thatsache, dass das tertiäre Dimethyloxchinizin keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, macht es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff nicht in Form eines Hydroxyls, wie im γ -Oxychinaldin, gebunden ist.

Die eingehende Diskussion der Constitution verschiebe ich, bis weiteres experimentelles Material sicheren Aufschluss über dieselbe gebracht haben wird.

Im Folgenden werde ich ganz kurz eine Reihe von Chinizinderivaten beschreiben, um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion zu zeigen.

Oxymethylchinizin.

Die Eigenschaften dieses Körpers habe ich a. a. O.¹⁾ bereits mitgeteilt, ich beschränke mich daher darauf, kurz einige Reaktionen desselben zu erwähnen.

Salpetrige Säure reagirt mit dem Oxymethylchinizin unter Bildung eines braunefärbten, stark sauren Körpers, der die Liebermann'sche Reaktion nicht zeigt.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Eisenchlorid, wirken in der Kälte lebhaft ein.

Salpetersäure liefert ein braunes Nitroprodukt, daneben einen blauen, ätherlöslichen Farbstoff.

Durch Einwirkung von Benzaldehyd, Phtalsäureanhydrid u. s. w. bei Gegenwart condensirender Mittel entstehen orangefarbene, meist schwach basische oder indifferente Farbstoffe.

Beim Erwärmen mit Benzotrìchlorid beobachtet man charakteristische Farbenreaktionen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2597.

Durch Erhitzen¹⁾ mit überschüssigem Hydrazin entsteht ein prächtig krystallisirendes Anhydrid von der Formel



das schon früher beschrieben worden.

Durch Erhitzen mit Halogenalkylen und Säurechloriden lassen sich Alkohol- und Säureradikale einführen.

Zum Beispiel gewinnt man das Dimethyloxychinizin beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und durch Zusatz von concentrirter Natronlauge das Dimethyloxychinizin als schweres Oel abgeschieden.

Durch Ausschütteln mit viel Aether, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man die Base in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113°.

Einfacher aber nicht so rein gewinnt man das Produkt durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es zweckmässig aus Toluol. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. In verdünnter Lösung erzeugt salpetrige Säure eine sehr charakteristische blaugrüne Färbung, in concentrirter dagegen Ausscheidung grüner, derber Krystalle.

Diese Reaction ist für alle tertiären Chinizine charakteristisch.

Orthotolyhydrazin und Acetessigester.

Die Condensation verläuft genau wie beim Phenylhydrazin. Gleiche Moleküle Hydrazin und Acetessigäther wurden gemischt. Nach einigen Stunden wurde das Oel vom ausgeschiedenen Wasser abgehoben und 1—2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Es destillirten reichliche Mengen Alkohol über.

Sobald die Masse breiartig geworden, wurde sie in Aether eingegossen und mit Aether gut ausgewaschen.

¹⁾ Aehnliche Reactionen scheinen beim Erhitzen anderer Carboketon-säuren mit überschüssigem Phenylhydrazin stattzufinden. Brenztraubensäure zum Beispiel liefert mit überschüssigem Hydrazin erhitzt einen Körper vom Schmelzpunkt 240°, Lävulinsäure einen vom Schmelzpunkt 190°. Beide Körper wurden noch nicht eingehender untersucht. Man verfährt zur Gewinnung derselben genau ebenso, wie es für die Darstellung des Oxymethylchinizin-anhydrids beschrieben wurde.

Das so erhaltene Produkt zeigt aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 183° und hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O$.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$
N	14.85	14.89 pCt.

Ich nenne es Orthotoluoxymethylchinizin. Es zeigt in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem Oxymethylchinizin. Mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt, geht es in das *o*-Toluidimethyloxychinizin, einen schönen Körper vom Schmelzpunkt $96-97^{\circ}$, über.

Paratolyldiazin und Acetessigester.

Mischt man gleiche Moleküle beider Körper, so tritt sofort Wasserabspaltung ein und es krystallisirt der Paratolyldiazinacetessigester in schönen derben Krystallen.

Aus Aether oder Ligroin erhält man ihn in schön ausgebildeten Krystallen, welche den Schmelzp. $91-93^{\circ}$ und die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_2O_2$ haben.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
C	66.03	66.66 pCt.
H	7.53	7.69 "

Erhitzt man dieses Produkt auf $130-140^{\circ}$, so geht es unter Alkoholabgabe über ins Paratolumethyloxychinizin, das mit Aether gewaschen und aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 140° zeigt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° wurde das entsprechende Paratoluidimethyloxychinizin als ein schön krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt 137° gewonnen.

β -Naphthylhydrazin und Acetessigester.

Das β -Naphthylhydrazin wurde nach der neuen Methode von Victor Meyer durch Diazotiren des β -Naphthylamins in stark saurer Lösung mit Natriumnitrit und Reduktion der Diazoverbindung durch Zinnchlorür mit sehr guter Ausbeute gewonnen.

Es vereinigt sich mit Acetessigester unter Wasseraustritt zu einem krystallisirten Condensationsprodukt, das bei 101° schmilzt und beim weiteren Erhitzen auf 130° unter Alkoholabgabe wieder fest wird. Die Reaktionsmasse zeigt aus Alkohol oder Benzol krystallisirt den Schmelzpunkt 190° und die dem β -Naphtho-oxymethylchinizin entsprechende Zusammensetzung $C_{14}H_{12}ON_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	12.45	12.50 pCt.

Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene β -Naphthodimethoxychinizin vom Schmelzpunkt 129° gleicht den vorher beschriebenen am Stickstoff methylierten Chinizinen im allgemeinen Verhalten, nur ist es schwerer löslich in Wasser und destilliert nicht mehr unzersetzt.

Seine Verbrennung ergab die Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75.45	75.6 pCt.
H	5.9	5.88 %

α -Naphthylhydrazin reagiert ganz ähnlich mit Acetessigester. Das entsprechende α -Naphthomethoxychinizin schmilzt etwa bei 190° . Es wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Phenylhydrazin und Succinylobernsteinsäureester.

Um zu sehen, ob die Reaktion auf Acetessigester beschränkt oder für alle Carboketonsäureester der Formel $R_1\text{---CO---CHR}_2\text{---COOR}_3$ gültig sei, studierte ich die Einwirkung des Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.

Der Succinylobernsteinsäureester enthält zweimal die Atomgruppierung $\text{---CO---CH---COOC}_2\text{H}_5$, ich liess daher einen Ueberschuss von Phenylhydrazin einwirken.

Es scheint gleichgültig, ob die Condensation bei Wasserbadtemperatur oder bei höheren Temperaturen erfolgt — immer findet schon in der Wärme Ausscheidung eines schönen schwach grüngelb gefärbten Körpers statt, der in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Auskochen mit Alkohol leicht rein erhalten wird.

Er theilt die meisten Eigenschaften des Methoxychinizins, löst sich in Alkalien mit intensiv purpurrother Farbe, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt.

In der alkalischen Lösung scheint sich der Körper schon durch den Sauerstoff der Luft zu oxydiren, denn Säuren fällen nach einiger Zeit einen blauen, in Chloroform löslichen Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit einem durch Einwirkung von salpetriger Säure quantitativ gewonnenen blauen Körper zeigt.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Condensationsproduktes beim Erhitzen.

Es ist bei Temperaturen weit über 300° noch beständig und zersetzt sich bei sehr hoch liegender Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung und Abgabe purpurrother Dämpfe und eines blauen Sublimates.

Diese Beständigkeit gegen Hitze ist leicht verständlich, wenn man ins Auge fasst, dass der Körper sehr wahrscheinlich sieben condensirte Atomringe enthält.

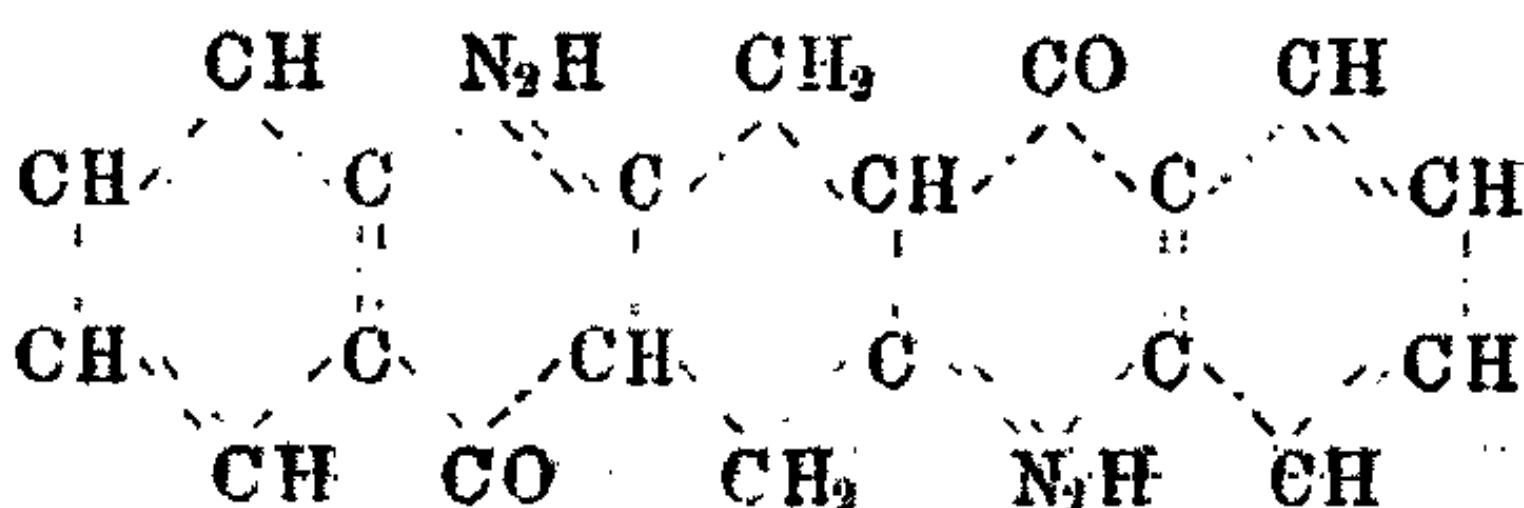
Er hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_4O_2$:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_4O_2$
C	69.34	69.77 pCt.
H	4.76	4.65 »
N	16.42	16.28 »

Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Seine Constitution würde dementsprechend durch folgende Formel wiedergegeben:



Durch die glatte Bildung dieses Körpers wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass alle Carboketonsäureester der allgemeinen Formel $R_1\text{---CO---CHR}_2\text{---COOR}_3$ analog dem Acetessigester mit Hydrazinen reagiren können.

Ich habe bereits eine Reihe weiterer Versuche mit Substituirten des Acetessigesters, mit Benzoylessigester, Diacetbernsteinsäureester u. s. f. in Angriff genommen, durch welche ich diese Frage endgiltig zu entscheiden hoffe.

Eine ausführliche Beschreibung der hier kurz skizzirten Körper soll an anderer Stelle folgen, wenn diese Arbeiten zum Abschlusse gelangt sein werden.

143. O. Miller: Zur Geschichte der α -Oxyphthalsäure.

(Eingegangen am 12. März.)

In diesen Berichten S. 1962 für das Jahr 1883 beschreibt Hr. Oscar Jacobsen eine neue Oxyphthalsäure unter dem Namen β -Oxyorthophthalsäure. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass ich diese Säure schon vor mehr als 2 Jahren in einem Artikel »Ueber einige Phthalsäurederivate« (Ann. Chem. Pharm. Bd. 208, S. 247) als vorläufig beschrieben habe. Sie wurde durch Reduktion der α -Nitrophthalsäure erhalten und bildet sich gleichfalls, in geringen Mengen, bei der Oxydation von α -Naphthol, weshalb ich sie α -Oxyphthalsäure genannt habe. Hr. O. Jacobsen scheint diese Angabe entgangen zu sein.

Moskau, den $\frac{5. \text{März}}{22. \text{Februar}}$ 1884.

144. G. L. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate
des Succinimids.

(Eingegangen am 12. März.)

1. Bichlormaleïnimid.

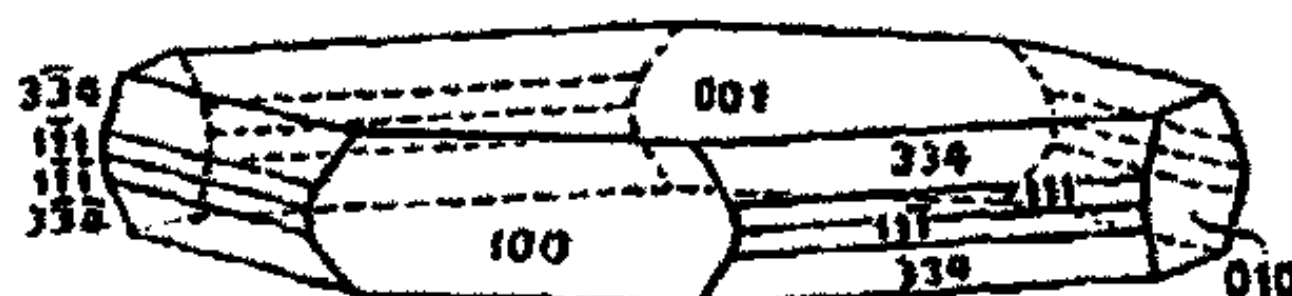
In einer früheren Mittheilung ¹⁾ haben wir eine Reihe von Reaktionen beschrieben, die gestatteten, das Pyrocoll (das Anhydrid der Carbopyrrolsäure) in Bichlormaleïnensäureimid zu verwandeln. Wir erhielten diesen letzteren Körper auch bei der Behandlung des Succinimid mit Chlor. Zur Vervollständigung unserer oben erwähnten Arbeit haben wir noch einige Derivate des Succinimid studirt und theilen hier kurz die erhaltenen Resultate mit. Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Bichlormaleïnimid haben wir beobachtet, dass es, um eine gute Ausbeute zu erzielen, vorthailhaft ist, nicht mehr als 25 g Succinimid auf einmal mit Chlor zu behandeln. Wenn man so in der von uns beschriebenen Weise arbeitet, erhält man 15 g reines Bichlormaleïnimid, entsprechend 52 pCt. der angewandten Substanz. Ueberlässt man eine alkoholische Lösung von Bichlormaleïnimid der freiwilligen Verdunstung, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, die von Hrn. G. La Valle näher untersucht wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit uns das folgende mitzutheilen:

Krystallsystem: trimetrisch.

$$a : b : c = 0.99224 : 1 : 1.59336.$$

Beobachtete Form: (001) (010) (100) (334) (111).

Combination: idem Fig. 1.



Winkel	Berechnet	Gemessen
334 : 334	—	75° 24'
334 : 001	—	59° 29'
334 : 010	52° 38' 34"	52° 23'
001 : 111	66° 9'	66° 19'

»Spaltbarkeit leicht und unvollkommen parallel zu (001). Auf der Fläche (001) sieht man die zweiachsig Interferenzfigur mit sehr kleinem Axenwinkel, so dass sie sich wenig von jener der einaxigen Körper unterscheidet.«

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2388.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bichlormaleïnimid.

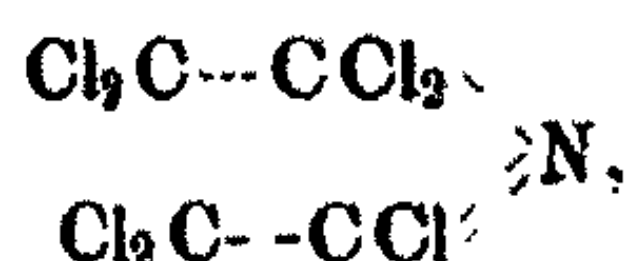
Gelegentlich der Synthese des Tetrachlorpyrrols aus dem Bichlormaleïnimid haben wir erwähnt, dass man bei Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur einen halbfesten Körper erhält, der mit Zink und Essigsäure reducirt Tetrachlorpyrrol giebt. Wir haben denselben jetzt genauer untersucht und geben hier eine kurze Beschreibung. Man erhitzt 4 g Bichlormaleïnimid mit 15 g Phosphorpentachlorid in geschlossenen Röhren während 20—25 Stunden auf circa 200°. Man wirft sodann den Röhreninhalt, der, bis auf wenig unangegriffen gebliebenen Phosphorpentachlorid, flüssig ist, mit Vorsicht in Wasser und destillirt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasserdampf. Der zurückbleibende Destillationsrückstand ist gelb gefärbt und enthält, ausser etwas Harz, unangegriffenes Bichlormaleïnimid und Bichlormaleïnsäure. Das Destillat, das anfangs ölig ist, verwandelt sich beim Erkalten in eine halbfeste Masse, die einen stechenden an Campher erinnernden Geruch besitzt, und die vom Wasser durch Ausziehen mit Aether getrennt wird. Behandelt man jetzt einen kleinen Theil des so erhaltenen Körpers mit siedendem Wasser, so bleibt der grösste Theil davon in Gestalt eines schweren Oeles ungelöst, beim Abkühlen jedoch bilden sich in der wässerigen Lösung lange Nadeln, bestehend aus Bichlormaleïnimid, das nicht in Reaktion getreten und bei der Destillation in kleiner Menge mit übergegangen ist. Um daher den neuen Körper von den begleitenden kleinen Mengen von Imid zu trennen, kocht man den ganzen Rückstand von der Aetherbehandlung mit viel Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler und filtrirt nach kurzem Stehen die wässrige Lösung von ungelöst gebliebenem Oel. Man wiederholt diese Behandlung noch einige Male, destillirt die so gereinigte Substanz noch einmal mit Wasserdampf und sammelt dann die festgewordene Masse auf einem Filter, das man über Schwefelsäure zum Trocknen stellt.

Man presst die so erhaltene Masse dann zwischen Fliesspapier ab, um sie von einer geringen Menge eines Oeles, das wir nicht weiter untersucht haben, zu trennen und erhitzt sie durch eine Destillation unter vermindertem Druck. Bei einem Druck von 20 Millimeter siedet der neue Körper constant bei 143—144°. Er bildet eine weisse, opalartige, wachsweiße Masse und schmilzt bei 70—73°. Der Formel C_4Cl_7N entsprechend wurde bei der Chlorbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für C_4Cl_7N
Cl	80.12	80.03 pCt.

Das so aus dem Bichlormaleïnimid erhaltene Perchlorid ist sehr löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, auch in siedendem. Mit Kalihydrat gekocht erfolgt keine Lösung,

ebenso wenig eine Entwicklung von Ammoniak; durch verdünnte Essigsäure beim Kochen gelingt es nicht, das Perchlorid in das Bichlormaleïnimid zurück zu verwandeln. Verdünnte Essigsäure, sowie Salzsäure und Zinkstaub verwandeln es leicht in Tetrachlorpyrrol. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, siedet es constant, bei 261° (754 mm Druck), zum kleinen Theil zersetzt es sich jedoch unter Entwicklung von Chlor; das Destillat ist leicht gelb gefärbt. Wir glauben, dass der Körper die folgende Constitution besitzt:



welche genügend sein Verhalten erklärt. In seinen chemischen wie physikalischen Eigenschaften ähnelt er sehr dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls, wie man auch beim Vergleichen der Formeln dieser beiden Perchloride ersieht:



3. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Perchlorid $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$ und auf das Tetrachlorpyrrol.

Wie wir oben schon erwähnt haben, verwandelt sich die Verbindung $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$ durch nascirenden Wasserstoff leicht in Tetrachlorpyrrol. Wir haben nun versucht, aus letzterem Körper das Chlor zu eliminiren und in Pyrrol überzuführen. Unsere Versuche haben bisher nicht das gewünschte Resultat gehabt, dennoch glauben wir sie kurz erwähnen zu sollen. — Tetrachlorpyrrol in alkalischer oder in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt oder auch mit Kalihydrat gewöhnlicher Concentration und Zinkstaub gekocht, wirken nicht auf einander ein. Um das Tetrachlorpyrrol überhaupt anzugreifen, muss man eine siedende, fast völlig gesättigte Lösung von Kalihydrat und Zinkstaub anwenden. Man bemerkt alsdann eine Entwicklung von Ammoniak und die Bildung einer leichten Oelschicht. Der Dampf dieser letzteren hat den charakteristischen Geruch des Pyrrols und röthet lebhaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. Nach achtstündigem Kochen, während dessen entsprechend neue Mengen Zinkstaub zugegeben worden waren, verdünnten wir mit Wasser und destillirten mit Wasserdampf. Es ging ein Oel über, das vom Wasser durch Aether getrennt und getrocknet wurde; dasselbe besitzt fast alle charakteristischen Eigenschaften des Pyrrols, ist jedoch dichter als Wasser und enthält noch Chlor. Es ist über alle Maassen unbeständig, so dass es uns nicht möglich war, dasselbe auch unter vermindertem Druck zu destilliren, ohne dass es sich nicht sogleich beim

gelindesten Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure vollständig zersetzt hätte.

Beim Behandeln des Perchlorids C_4Cl_7N mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man eine rothbraune harzige Masse, die allem Anschein nach »Pyrrolroth« ist.

4. Einwirkung von Brom auf Succinimid.

Kisielinski¹⁾ erhielt beim Einwirken von Brom auf Succinimid Monobromfumarimid und einen bei 225° schmelzenden Körper, den er als Bibromsuccinimid auffasste. Da wir bei Einwirkung von Chlor auf Succinimid das Dichlormaleimid²⁾ ausser dem Monochlorfumarimid erhalten hatten, so haben wir für nöthig erachtet, den für Kisielinski beschriebenen Körper von Neuem uns darzustellen, um so mehr als derselbe nur eine Brom- und Stickstoffbestimmung ausgeführt, die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs dagegen unterlassen hat, während in vorliegendem Falle gerade die Bestimmung des letzteren ausschlaggebend ist. Unsere Versuche haben unsere Zweifel bestätigt, denn die von Kisielinski dargestellte, bei 225° schmelzende Verbindung ist in der That nichts anders als Bibrommaleimid.

Um diesen Körper zu erhalten, ist es nicht nöthig, das Succinimid mit Brom in geschlossenen Röhren zu erhitzen. Wir verfahren in folgender Weise. Wir liessen mit Hilfe einer kleinen Hahnbürette die berechnete Menge Brom (25 g) auf das in einem Kölbchen befindliche Succinimid (10 g) tropfen. Das Kölbchen befand sich in einem auf ca. 160° erwärmten Oelbade. Es entwickelte sich sofort Bromwasserstoffsäure und in ca. 1 Stunde war die Operation beendigt. Der Kölbcheninhalt bildet nach dem Erkalten eine braune krystallinische Masse; an den Wänden befindet sich ein wenig Sublimat. Wir digerirten die gepulverte Masse während einiger Stunden mit ca. $\frac{1}{2}$ L Wasser, filtrirten und wuschen wiederholt aus. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde einige Male aus heissem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt und so völlig rein erhalten. Aus 10 g Succinimid erhielten wir 6 g von diesem Körper. Die Analyse beweist, dass der Körper wirklich die Zusammensetzung des Bibrommaleimids ($C_4Br_2O_2NH$) hat.

	Gefunden		Berechnet für	
	Ciamician u. Silber	Kisielinski	$C_4Br_2O_2NH$	$C_4Br_2H_2O_2NH$
C	18.81	—	18.82	18.68 pCt.
H	0.51	—	0.39	1.17 »
Br	—	62.2	62.74	62.26 »
H	—	5.4	5.49	5.45 »

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wissenschaften 74; II. Abth., 561.

²⁾ Diese Berichte XVI. 2388.

Das Bibrommaleinimid bildet leicht gelbgefärbte, bei 225° schmelzende Krystalle und besitzt alle von Kieselinski schon angegebenen Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder herausfällt. In kaltem Wasser ist es unlöslich und auch in siedendem löst es sich nur in geringer Menge. Bei langsamer Verdunstung einer alkoholischen Lösung erhält man wohlausgebildete Krystalle, die sich ebenfalls bilden, wenn man statt des Alkohol Aceton verwendet. Hr. G. La Valle untersuchte dieselben näher und theilt uns Folgendes mit:

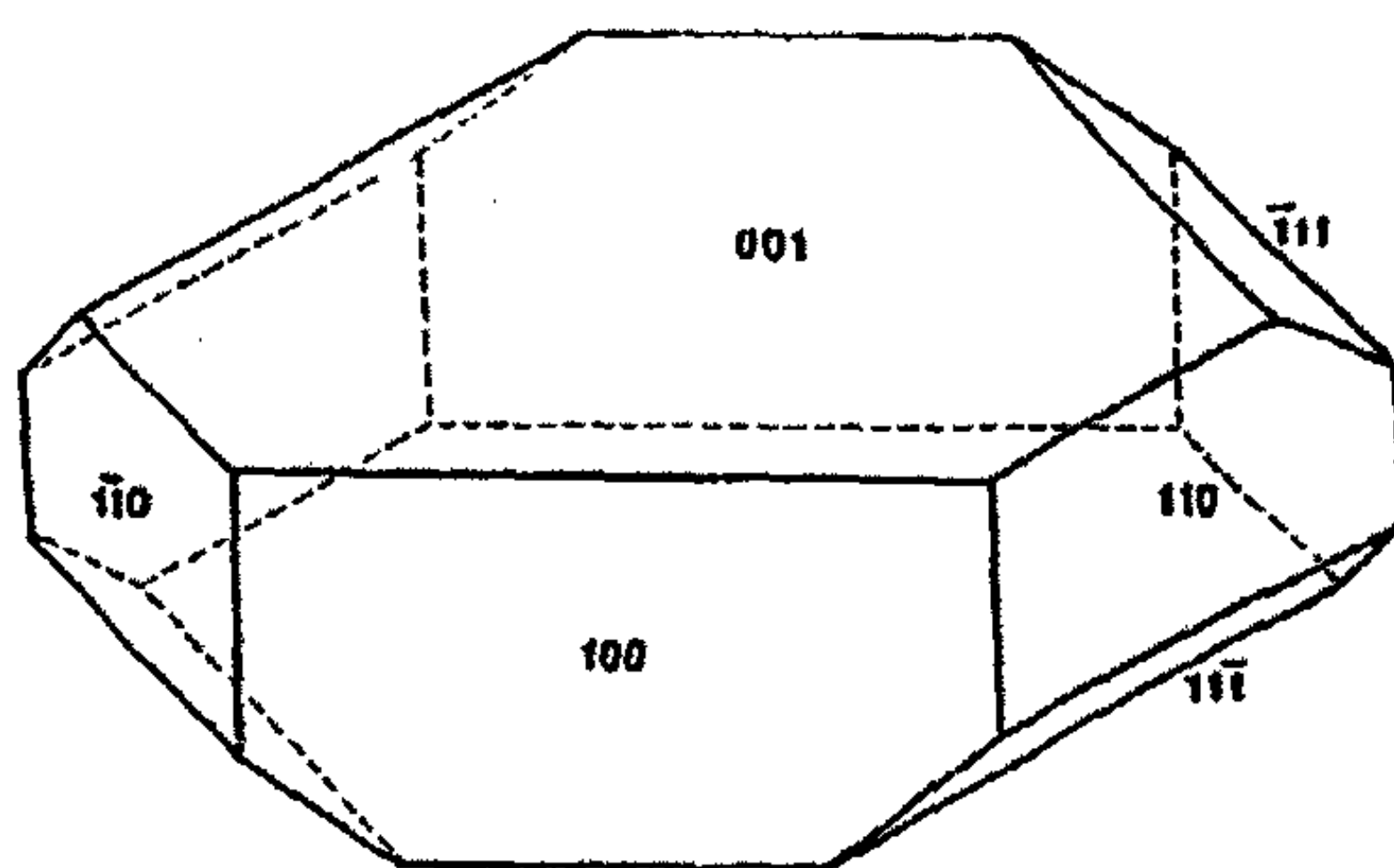
Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.434208 : 1 : 0.964913.$$

$$\gamma = 119^{\circ} 59'.$$

Beobachtete Formen: (100) (001) (110) (111).

Combination: (100) (001) (110) (111), (100) (110) (111), Fig. 2.



Winkel	Berechnet	Gemessen
110 : 100	—	$51^{\circ} 10'$
100 : 001	—	$60^{\circ} 1'$
001 : 111	—	$56^{\circ} 55'$
110 : 001	$71^{\circ} 44' 16''$	$71^{\circ} 30'$
110 : 111	$51^{\circ} 20' 44''$	$51^{\circ} 30'$

Spaltbarkeit leicht und vollkommen, parallel zu (001).

Ebene der Optischenaxen (010). Erste Mittellinie normal zur Fläche (001), positiv.

Unmerklich geneigte Dispersion $\rho < \gamma$.

Unter den aus Aceton erhaltenen Krystallen fanden sich Zwillinge mit der Zwillingsaxe normal zu (001).

Die bei der Behandlung des Rohprodukts mit Wasser erhaltene Lösung, die durch Filtriren vom Bibrommaleinimid getrennt worden war, wurde mit Aether behandelt. Es wurde ein krystallinischer, in

Alkohol, Chloroform und Eisessig löslicher Körper erhalten. Derselbe schmilzt, nachdem er wiederholt krystallisiert und zuletzt sublimiert wurde, bei 150.51° , und entspricht in seinen Eigenschaften dem Monobromfumarimid, das von Kisielinski erhalten und von ihm näher beschrieben wurde.

Die wässrige Lösung, von der Behandlung mit Aether herrührend, die nach den Beobachtungen von Kisielinski Fumarsäure enthalten soll, wurde von uns nicht näher untersucht, da unsere Versuche nur den Zweck hatten, die Constitution der bei 225° schmelzenden Substanz festzustellen.

5. Einwirkung von Kalihydrat auf Bibrommaleimid.

Wir haben die Einwirkung von Kalihydrat auf die bei der Reaktion von Brom auf Succinimid erhaltene Verbindung untersucht, in der Hoffnung, die Kekulé und Hill'sche Bibrommaleinsäure zu erhalten, um so, nachdem die Constitution dieses Bibromimids festgestellt, noch die letzten Zweifel über die Natur des bei Zersetzung des perchlorirten Perchlorpyrocolls sich bildenden Dichlorimids, das wir auch bei Behandlung des Succinimids mit Chlor erhalten haben, aufzuheben. Wir kochten das bei 225° schmelzende Bibromimid mit wässrigem Kalihydrat bis die Entwicklung von Ammoniak aufgehört, säuerten mit Schwefelsäure an und zogen mit Aether aus.

Beim Verdunsten des Aetherauszugs erhielten wir eine ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit fest wurde, und nichts anderes war als Bibrommaleinsäure, von Kekulé aus der Bernsteinsäure, von Hill aus der Pyroschleimsäure früher erhalten. Wenn man sie in einem Kohlensäurestrom destilliert, so erhält man das entsprechende Anhydrid, das durch Sublimation noch weiter gereinigt wird. Es ist löslich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff und schmilzt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hill¹⁾ bei $114-115^{\circ}$.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2O_3$
C	18.72	18.75 pCt.
H	0.18	— „
Br	— 62.41	62.50 „

Bei der Behandlung des Anhydrids mit Wasser geht dasselbe langsam in die Säure wieder über. Bei freiwilligen Verdunsten einer solchen Lösung erhält man bei 123.25° schmelzende Krystalle. Hill giebt den Schmelzpunkt der Bibrommaleinsäure bei $120-125^{\circ}$ an.

Das Barytsalz, in rhombischen Tafeln krystallisierend, enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2BaO_4 + 2H_2O$
Ba	30.59	30.79 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 734.

Das Silbersalz, in kleinen Prismen krystallisierend, ist wenig löslich in Wasser. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen sehr stark.

Da wir nun gezeigt haben, dass das Bibromimid, welches man bei Behandlung des Succinimids mit Brom erhält, Bibrommaleinimid ist, so glauben wir mit Sicherheit annehmen zu können, dass das aus Pyrocoll erhaltene Bichlorimid, das identisch ist mit dem bei Einwirkung von Chlor auf Succinimid entstehenden, Bichlormaleinimid sei und dass die entsprechende Säure die Bichlormaleinsäure sei.

Roma. Istituto chim., 15. Dicembre 1883.

145. Emil Fischer und Otto Hess: Synthese von Indol-derivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorum der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die aus Brenztraubensäure und Methylphenylhydrazin entstehende Säure $C_6H_5 \cdot N \text{---} N : C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ erleidet, wie früher¹⁾ angegeben

wurde, beim Erwärmen mit Salzsäure eine eigenthümliche Veränderung. Sie zerfällt gerade auf in Ammoniak und eine neue Säure $C_{10}H_9NO_2$.



Wir haben diesen merkwürdigen Vorgang genauer untersucht und gefunden, dass die neue Säure ein Derivat des Indols ist. Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Kohlensäure und verwandelt sich in die schwach basische Verbindung C_9H_9N . Letztere ist in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Indol ausserordentlich ähnlich.

Durch Oxydation lässt sich daraus eine Verbindung $C_9H_7NO_2$ gewinnen, welche unzweifelhaft Methylpseudoisatin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \\ \text{CO} \end{matrix}$, ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen geben wir der Base C_9H_9N die aufgelöste Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{N} \\ \text{CH} \end{matrix}$ und betrachten sie als Methylindol,

¹⁾ E. Fischer und Fr. Jourdan, diese Berichte XVI, 2245.

wobei wir natürlich die Richtigkeit der von Baeyer vorgeschlagenen

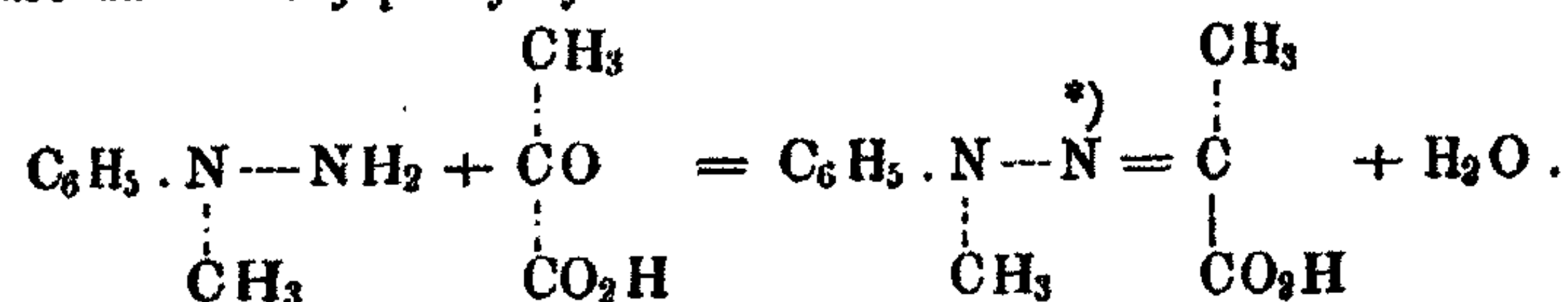
Indolformel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown NH \end{array} CH$ voraussetzen.

Das Methylindol entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Verbindung $C_{10}H_9NO_2$; man darf daraus den Schluss ziehen, dass letztere eine Carbonsäure der Base ist. Ihr Carboxyl stammt aus der Brenztraubensäure und befindet sich also in der Seitenkette. Seine Stellung zum Stickstoff ist noch nicht ermittelt. Wir müssen deshalb die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C-CO_2H \\ \diagdown N \\ | \\ CH_3 \end{array} CH$ und

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown N \\ | \\ CH_3 \end{array} C-CO_2H$ unentschieden lassen.

Die Bildung der Methylindolcarbonsäure aus der Methylphenylbrenztraubensäure ist ein sehr sonderbarer Vorgang, der ohne Analogie dasteht.

Nach Allem, was bis jetzt über die Hydrazinderivate der Ketone und Aldehyde bekannt ist, erfolgt die Verunreinigung von Brenztraubensäure und Methylphenylhydrazin nach dem Schema:



Wenn aus einem derartig constituirten Produkte ein Indolabkömmling entstehen soll, so muss der in der Mitte der Molekel befindliche, mit *) bezeichnete Stickstoff in Verbindung mit einem Wasserstoff des Phenyls und zwei Wasserstoffen des Methyls der Brenztraubensäure als Ammoniak austreten. Durch Vereinigung der Reste würde dann die Methylindolcarbonsäure entstehen.

Wir können uns jedoch nicht verhehlen, dass diese Auffassung der in Wirklichkeit so einfach und glatt verlaufenden Reaktion sehr gesucht erscheinen wird und dass überhaupt die modernen Formeln in diesem Falle ein recht unvollkommener Ausdruck der thatsächlichen Beobachtungen sind.

Die Bildung von Indolderivaten aus Brenztraubensäure und den secundären aromatischen Hydrazinen scheint eine allgemeine Reaktion zu sein.

Wir haben nach dieser Methode ausser dem Methylindol bereits das Aethyl- und Phenylindol erhalten. Beide können durch Oxydation

in die entsprechenden Isatinderivate verwandelt werden. Aus dem Aethylindol entsteht die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} \rightarrow CO$, welche identisch

ist mit dem von A. Baeyer auf anderem Wege dargestellten Aethylpseudoisatin¹⁾.

Für die Synthese der Körper der Indigogruppe ist damit ein neues und, wie es scheint, recht fruchtbares Gebiet erschlossen.

Methylindolcarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial dient das rohe Methylphenylhydrazin, welches durch Reduktion des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten wird. Dasselbe enthält wechselnde Mengen von Methylanilin, welches die Reaktion nicht stört. Die Base wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit der entsprechenden Menge Brenztraubensäure versetzt. Dabei scheidet sich die Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure als gelbes Oel ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und ohne Weiteres durch Salzsäure zersetzt. Zu dem Zweck übergiesst man die zerriebene Masse mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge zehuprocentiger Salzsäure und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Die Masse löst sich dabei in der Regel vollständig mit rother Farbe und nach kurzer Zeit fällt die Methylindolcarbonsäure in wenig gefärbten Nadeln aus. Wendet man concentrirtere Lösungen an, so beginnt die Krystallisation der neuen Carbonsäure, bevor das ursprüngliche Produkt ganz in Lösung gegangen ist; das Ende der Reaktion ist jedoch auch in diesem Falle leicht zu erkennen. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt und der Niederschlag filtrirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abdampfen auf dem Wasserbade noch eine kleine Menge der Carbonsäure. Das Rohprodukt ist schwach gelbroth gefärbt und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein weiss erhalten.

Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
H	5.06	5.1 pCt.
C	68.51	68.57 >
N	7.8	8 >

Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 212° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Von heissem Alkohol, Aether und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2193.

Benzol wird sie ziemlich leicht aufgenommen. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich ebenfalls sehr leicht und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie mit rother Farbe.

Von Natriumamalgam wird sie in wässriger Lösung nicht verändert; dagegen durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte zerstört. Beim raschen Erhitzen destillirt sie zum Theil unzersetzt; beim längeren Erhitzen bis zum Schmelzpunkte wird sie dagegen vollständig in Kohlensäure und Methylindol gespalten.

Methylindol.

Zur Darstellung der Base kann man die rohe Carbonsäure benutzen; dieselbe wird im Oelbade auf ungefähr 205° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dabei entsteht ein braunes Oel, welches mit Wasserdampf destillirt, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren mit kohlensaurem Kali getrocknet und wieder destillirt wird. Wenn die letzten Spuren des Aethers entfernt sind, bleibt der Siedepunkt constant. Derselbe liegt bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Aus 23 g Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurden 18 g Methylindolcarbonsäure und 12 g reines Methylindol, mithin 76 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ N
H	7.16	6.86 pCt.
C	82.5	82.44 >
N	10.65	10.68 >

Das reine Methylindol ist ein schwach gelbgefärbtes Oel von schwachem, an die aromatischen Basen erinnernden Geruch, welcher mit dem des Indols wenig Aehnlichkeit besitzt. Das Oel erstarrt selbst bei -20° nicht. In Wasser ist er fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol dagegen äusserst leicht löslich. Es besitzt ebenso wie das Indol nur schwach basische Eigenschaften. Von concentrirter Salzsäure wird es gelöst, aber schon durch Wasser wieder abgeschieden; beim Erhitzen mit starker Salzsäure oder beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure verwandelt es sich in harzige Produkte. Mit Salzsäure auf einen Fichtenspan gebracht, erzeugt das Methylindol eine schöne rothviolette Färbung; dieselbe ist so intensiv, dass man geringe Mengen der Base damit erkennen kann. Gegen salpetrige Säure verhält es sich ebenfalls ganz ähnlich wie Indol. Versetzt man eine Emulsion der Base in Wasser in der Kälte tropfenweise mit rother rauchender Salpetersäure, so entsteht eine intensiv dunkelrothe Fär-

bung und nach kurzer Zeit ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, von welchen sich eine wegen ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol leicht isoliren lässt. In grösserer Menge entsteht die letztere in essigsaurer Lösung. Um dieselbe darzustellen, löst man die Base in dreissig Theilen Eisessig und fügt zu der mit Eis gekühlten Mischung unter Umschütteln die wässrige Lösung von $1\frac{1}{2}$ Theil Natriumnitrit. Die Lösung färbt sich hierbei tief dunkelroth und beim Eingiessen derselben in kalte verdünnte Ammoniaklösung entsteht ein reichlicher gelber, flockiger Niederschlag. Behandelt man denselben mit kaltem Alkohol, so bleibt ein Theil ungelöst, welcher aus heissem Alkohol in feinen, grünlich gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° krystallisirt.

Die Zusammensetzung des Körpers ist noch nicht ermittelt.

Pikrat des Methylindols.

Dasselbe scheidet sich in schönen rothen Nadeln ab, wenn man die Base mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Aether zusammenbringt. Die Verbindung hat im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Gefunden	Berechnet
H	3.7	3.3 pCt.
C	50.2	50.00 „
N	15.44	15.55 „

Das Pikrat ist in heissem Benzol sehr leicht, in Aether viel schwerer löslich. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung scheidet es sich in dunkelrothen, prachtvollen, mehreren Centimeter langen Prismen ab. Es schmilzt bei 150° und wird von Wasser besonders rasch in der Wärme zersetzt.

Verwandlung des Methylindols in Methylpseudoisatin.

Die Oxydation des Indols zu Isatin ist bisher nicht ausgeführt; bei der Methylverbindung war diese Umwandlung ebenfalls mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Keines der gewöhnlichen Oxydationsmittel ist für diesen Zweck geeignet. Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich auf indirektem Wege gelungen, zum Ziele zu gelangen.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Natriumhypobromit oder Natriumhypochlorit; dabei entsteht zunächst ein complicirtes Halogenderivat des Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali das Halogen verliert und direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

Schüttelt man das Methylindol mit einer kalten Lösung von Natriumhypobromit, welche aus Bromwasser und Natronlauge bereitet ist, so verwandelt es sich langsam in das feste, krystallinische Bromderivat. Viel leichter erhält man dieselbe Verbindung aus der Methylindolcarbonsäure. Zu dem Zweck löst man ein Theil Säure in verdünnter Natronlauge und fügt sie dann allmählich unter Umschütteln zu einer kalt gehaltenen Lösung von $4\frac{1}{2}$ Theilen Brom, circa 200 Theilen Wasser und der entsprechenden Menge Natronlauge.

Die Carbonsäure verliert unter dem Einfluss des Oxydationsmittels ihr Carboxyl und verwandelt sich in das zuvor erwähnte Bromid. Das letztere ist in Alkali unlöslich und scheidet sich sofort entweder in schwach gelben, krystallinischen Flocken oder als röthlich gefärbtes Oel ab, welches aber nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. In heissem Alkohol ist das Produkt löslich und scheidet sich aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung, beim Abkühlen in wasserhellen, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 204° schmelzen. Nach den Resultaten der Analyse scheint die Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_9NBr_2O$ zu haben.

	Gefunden	Berechnet
H	3.00	2.9 pCt.
C	35.35	35.2 »
Br	51.89	52.11 »

Wir halten es jedoch für nöthig, diese Formel durch neue Analysen zu controlliren, da die Differenzen zwischen den Werthen, welche sich für die Formel $C_9H_9NBr_2O$ und $C_9H_7NBr_2O$ berechnen, nicht gross sind.

Das Bromid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper; von Ammoniak, Aminbasen und Reduktionsmitteln wird er leicht verändert. Ausführlicher untersucht haben wir zunächst nur die Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge. Erwärmt man das gepulverte Bromid mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumhydroxyd, so löst es sich leicht mit dunkelgelber Farbe und nach kurzer Zeit scheidet sich Bromnatrium ab. Versetzt man jetzt die Lösung mit Wasser und verdampft bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade, so resultirt eine schmutzig gelbrothe Flüssigkeit, welche in der Wärme, mit Salzsäure übersättigt, ein dunkelrothes Oel abscheidet, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; dasselbe besteht zum grössten Theil aus Methylpseudoisatin. Beim Ausschütteln mit Aether geht dieses in Lösung, während ein dunkelgefärbtes Harz zurückbleibt. Aus der concentrirten, ätherischen Lösung krystallisirt das Pseudoisatin in prachtvollen, rothen Nadeln. Zur vollständigen Reinigung muss das Produkt in heissem Wasser gelöst werden, wobei wieder eine kleine Menge eines dunklen Harzes zurückbleibt. Beim

Erkalten der wässrigen Lösung erhält man prächtige, rothe Nadeln, welche bei 134° schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_7NO_2$ besitzen. Für die Analyse wurde das Produkt bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
H	4.32	4.34 pCt.
C	66.83	67.1 »

Das bisher nicht bekannte Methylpseudoisatin verhält sich genau wie die von A. Baeyer beschriebene Aethylverbindung¹⁾. In Alkalien löst es sich sofort mit rein gelber Farbe. Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert es ein Indophenin und mit Phenylhydrazin verbindet es sich ausserordentlich leicht, ähnlich dem Isatin, zu einem schön krystallisirenden, in Wasser unlöslichen Produkte. Die Verwandlung der Methylindolcarbonsäure in Methylpseudoisatin gelingt ebenso leicht durch unterchlorigsaure Alkalien. Giesst man die alkalische Lösung der Säure in eine kalte Lösung von Natriumhypochlorid, so scheidet sich ein der zuvor beschriebenen Bromverbindung analoges Chlorid in fast weissen, krystallinischen Flocken ab. Durch Kochen mit alkoholischem Alkali wird dasselbe ebenfalls in methylpseudoisatinsaures Salz verwandelt.

Wir beabsichtigen, dieselbe Art der Oxydation beim Indol zu versuchen.

Aethylindolcarbonsäure.

Durch Reduktion von Aethylphenylnitrosamin nach der für die Methylverbindung ausführlich beschriebenen Methode²⁾ erhält man ein Gemenge von regenerirtem Aethylanilin und Aethylphenylhydrazin. Die Isolirung des letzteren ist umständlich und für die Synthese der Indolverbindung überflüssig. Löst man die Rohbase in der gerade genügenden Menge verdünnter Salzsäure und fügt dann ungefähr die entsprechende Quantität von Brenztraubensäure zu, so scheidet sich ein röthlich gefärbtes Oel ab, welches die Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure enthält. Das Produkt krystallisirt sehr schwer und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Uebergiesst man das Oel mit dem dreifachen Volumen zwanzigprocentiger Salzsäure, so löst es sich auf und beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich nach kurzer Zeit die Aethylindolcarbonsäure in gelblich gefärbten Nadeln ab. Dieselben werden nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst und nach dem Kochen mit Thierkohle durch Salzsäure wieder abgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2193.

²⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 150.

Löst man das so erhaltene fast farblose Produkt in Aether und fügt bis zur Trübung Ligroin zu, so scheidet sich die Säure langsam in schönen farblosen Nadeln ab, welche bei 183° schmelzen und für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$
H	6.05	5.82 pCt.
C	69.65	69.84 »
N	7.53	7.41 »

Die Säure ist in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und heissem Ligroin viel leichter löslich als die Methylverbindung. In Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol ist sie sehr leicht löslich.

Aethylindol.

Erhitzt man die Carbonsäure im Oelbade längere Zeit auf 185—190°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, so entsteht ein braunes Oel, welches in gleicher Weise wie die Methylverbindung gereinigt wird. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$
H	7.67	7.58 pCt.
C	82.71	82.75 »
N	9.9	9.65 »

Die Base siedet ungefähr 8° höher, wie die Methylverbindung; für die genaue Bestimmung des Siedepunktes reichte die uns zu Gebote stehende Menge nicht aus.

In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten ist sie der Methylverbindung zum Verwechseln ähnlich. Sie giebt auf dem Fichtenspan und mit salpetriger Säure die gleichen Farbenercheinungen und liefert mit Pikrinsäure ebenfalls eine in schön rothen Nadeln krystallisierende Verbindung.

Verwandlung der Aethylindolcarbonsäure in Aethylpseudoisatin.

Die Wirkung der Hypobromite auf die Carbonsäure ist kein glatter Vorgang. Die Säure bleibt zum Theil unverändert, zum Theil verwandelt sie sich in ein dunkelgefärbtes Oel, welches nur schwierig krystallisirt. Viel bessere Resultate erhält man mit den Hypochloriten. Giesst man die alkalische Lösung der Säure in eine kaltgehaltene Lösung von überschüssigem unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch

erstarrt. Das Chlorid ist in Wasser unlöslich, dagegen in Aether und Alkohol äusserst leicht löslich. Von warmen Ligroin wird es ebenfalls in beträchtlicher Menge aufgenommen und scheidet sich aus der eingeeengten Lösung beim Abkühlen in feinen farblosen Blättchen ab.

Uebergiesst man das rohe Chlorid, wie es direkt aus der Carbonensäure erhalten wird, mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht eine klare dunkelrothe Lösung mit grünlichem Reflex. Beim Erwärmen derselben scheidet sich eine reichliche Menge von Chlornatrium ab.

Wird die Lösung jetzt unter Zusatz von Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft und dann in der Wärme mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches mit Ausnahme eines braunschwarzen Harzes in Aether leicht löslich ist. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein dunkelrothes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches in heissem Wasser gelöst wurde.

Beim Erkalten schieden sich Oeltropfen aus, die nach kurzer Zeit zu prächtigen rothen Tafeln erstarrten. Dieselben schmelzen bei 95° und sind unzweifelhaft identisch mit dem von Baeyer¹⁾ beschriebenen Aethylpseudoisatin

Phenylindolcarbonsäure.

Bringt man molekulare Mengen von Diphenylhydrazin und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung zusammen, so erwärmt sich das Gemisch und nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, fast farblose Krystalle der Diphenylhydrazinbrenztraubensäure ab. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° und hat die Formel



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
H	5.6	5.55 pCt.
C	70.71	70.86 »
N	10.97	11.02 »

Die Säure ist in heissem Benzol und Chlorform leicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich. Merkwürdiger Weise ertheilt die im festen Zustande farblose Verbindung allen Lösungen eine intensive gelbe Färbung. Zur Umwandlung in die Indolverbindung löst man die Hydrazinsäure in der zehnfachen Menge Eisessig, setzt die doppelte Menge rauchende Salzsäure zu und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser versetzt, ein krystallinisches Produkt

¹⁾ a. a. O.

abscheidet, welches in Aether leicht löslich ist. Die dunkelrothe Lösung wird jetzt in Wasser gegossen; dabei scheidet sich ein hellbraun gefärbtes Harz ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt wird filtrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle in der Wärme behandelt und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Krystallisirt man den so erhaltenen, fast farblosen Niederschlag mehrmals aus verdünntem Alkohol, so erhält man schliesslich rein weisse Nadeln, welche bei 173° erweichen und bei 176° vollständig schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H	4.75	4.62 pCt.
C	76.26	76.00 »
N	6.08	5.9 »

In Wasser ist die Phenylindolcarbonsäure selbst beim Kochen sehr schwer löslich; um so leichter wird sie von Aether und absolutem Alkohol aufgenommen. Erhitzt man die Säure längere Zeit im Oelbad auf 200–210°, so entweicht Kohlensäure und es entsteht wieder ein braunes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Man erhält so ein schweres Oel von sehr schwachem Geruch, welches nach seinen Eigenschaften Phenylindol ist. Dasselbe destillirt unzersetzt. In alkoholischer Lösung auf einen Fichtenspan gebracht und mit Salzsäure versetzt, erzeugt es eine intensiv blauviolette Farbe.

Für die Bestimmung des Siedepunktes und die Analyse reichte unser Material nicht aus.

146. Max Gröger: Ein Schwimmer zur Demonstration der Gewichtsveränderungen bei chemischen Vorgängen.

(Eingegangen am 13. März.)

Zu diesem Zwecke empfiehlt Rosenfeld (s. diese Berichte XIV, Heft 15 und XVI, Heft 16) für seine ebenso einfachen, wie lehrreichen Vorlesungsversuche ein Ariometer, das an dem Uebelstande leidet, dass es sehr gebrechlich ist, nur eine geringe Belastung verträgt und ausserdem zu wenig Stabilität besitzt. Letzterer Umstand ist dadurch bedingt, dass der Schwerpunkt dieses Instrumentes zu nahe an dem Mittelpunkte des Auftriebes liegt (circa 1 cm Distanz), weshalb

bei nur etwas wachsender Belastung dasselbe nicht mehr vertical schwimmt.

Diese Uebelstände habe ich durch Construction eines Schwimmers behoben, bei welchem der Auftriebsmittelpunkt möglichst hoch, der Schwerpunkt möglichst tief zu liegen kommt.

Die Tragfähigkeit wurde durch Vergrößerung des in die Flüssigkeit eingetauchten Volums so bedeutend erhöht, dass man auch jene Versuche, für welche Rosenfeld ein Nicholson'sches Gewichtsaräometer verwendet, damit sehr gut ausführen kann. Die Empfindlichkeit des Instrumentes erleidet dadurch keine Einbusse, da dieselbe nur von der Dicke des Stiftes, der die Belastung trägt, abhängig ist.

Dieser Schwimmer (Fig. 1) besteht aus einer dünnwandigen, hohlen, 120 ccm fassenden, 18 g schweren Glaskugel *A*, die einen Durchmesser von 6 cm besitzt; dieselbe trägt einen 10 cm langen, 1 mm dicken Stahlstift *ab*, an dessen oberem Ende ein Schälchen *B*, sammt einem Hohlcyliner *C* aus dünnem Messingblech im Gewichte von 8 g befestigt ist. An die Kugel ist unten mittelst eines 2 mm starken, 20 cm langen, mit Eisenlack überzogenen Stahldrahtes *cd* ein unten geschlossener, 10 g schwerer Hohlcyliner *D* aus Messing (4 cm lang, 2.5 cm breit) angehängt, der zur Aufnahme von Bleischrot dient. Die Art und Weise, wie das Schälchen *B* an den Stift *ab* befestigt ist, zeigt in natürlicher Grösse Fig. 2. Auf dem oberen Ende *b* des Stiftes sitzt nämlich ein Messingknöpfchen *F*, das mit einem Schraubengewinde versehen ist. Das Messingschälchen *B* wird durch Aufschrauben eines Metallstückes *E* von der in Fig. 2 ersichtlichen Form fest an das Knöpfchen angedrückt. Auf dieses Metallstück ist ein hohler, 1.5 cm weiter, 3 cm hoher Messingcyliner *C* aufgeschoben; er hält nur durch Reibung fest und kann leicht weggenommen werden. Das untere Ende *a* des Stiftes ist in eine Messinghülse *G* (Fig. 3) eingeschraubt, welche an die Glaskugel, die an jener Stelle zu einer Spitze *H* ausgezogen ist, mittelst Siegellack *J* angekittet ist.

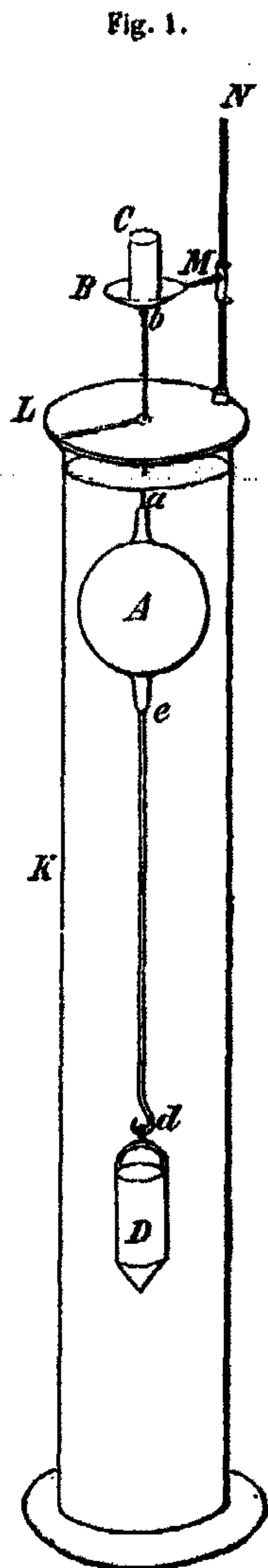
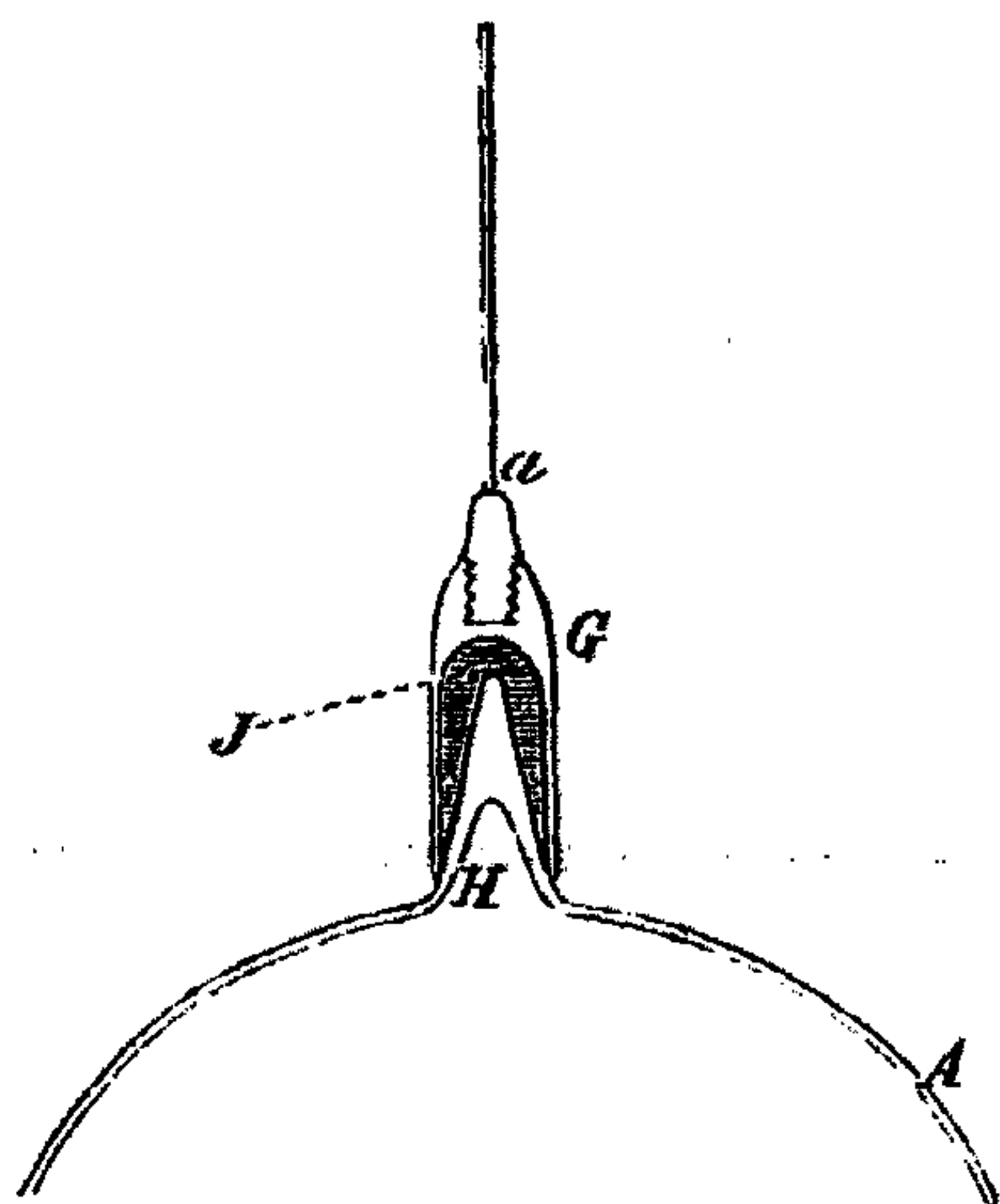


Fig. 2.



Beim Gebrauche wird das Instrument in einem 50 cm hohen, 8 cm weiten Glascylinder *K* (Fig. 1), den man fast bis zum Rande mit Wasser füllt, eingetaucht. Den Cylinder bedeckt man mit einer Messingscheibe *L*, die einen 2 mm weiten, bis zum Mittelpunkte derselben reichenden Schlitz besitzt, aus welchem der Stift *ab* herausragt. Die jeweilige Stellung des Schälchens *B* markirt man durch einen Zeiger *M*, der an einem auf der Platte befestigten Stift *N* frei verschiebbar ist und durch eine Feder in jeder Stellung fest gehalten wird.

Will man z. B. die Gewichtszunahme, die bei der Oxydation der Metalle eintritt, zeigen, so nimmt man den Cylinder *C* von dem Schälchen *B* herab und legt auf dasselbe ein Platinblech oder eine dünne Porzellanplatte und giebt in den Cylinder *D*, indem man das Instrument aus der Flüssigkeit heraushebt, so viel Bleischrot, bis dasselbe wieder in die Flüssigkeit gebracht mit der Hülse *G* etwas eintaucht. Sodann bringt man auf das Platinblech oder die Porzellanplatte so viel von dem pulverförmigen Metall, dass der Stahlstift *ab* ein klein wenig in's Wasser taucht. Darauf schiebt man die Scheibe *L* auf den Glascylinder und verschiebt den Zeiger *M* so, dass er in gleicher Höhe mit dem Rande des Schälchens *B* steht. Hat man durch Hinwegnahme des Platinbleches und Erhitzen desselben die Oxydation des Metalles vollzogen, so sinkt nach dem Wiederauflegen der Schwimmer herab. An der unveränderten Stellung des Zeigers *M* ersieht man, um welches Stück er gesunken.

Beabsichtigt man aber jene Versuche, für welche Rosenfeld das Nicholson'sche Aräometer verwendet, bei denen gasförmige Oxydationsprodukte zur Absorption gelangen sollen, auszuführen, so schiebt man den Cylinder *C* auf das Messingstück *E* des Schälchens *B* und steckt in denselben das von Rosenfeld (a. a. O.) beschriebene, mit der entsprechenden Flüssigkeit gefüllte Absorptionsröhrchen, welches aber grösser gewählt werden kann, da das beschriebene Aräometer bei einer Belastung von 30 g noch vollkommen vertical schwimmt, hebt das Instrument aus dem Wasser heraus, und füllt in den Cylinder *D* so viel Bleischrot, bis dasselbe wieder eingesenkt fast bis zum

unteren Ende des Stiftes *ab* eintaucht. Durch Auflegen von kleinen Stanniolkügelchen auf das Schälchen *B* bringt man es dahin, dass der Stift *ab* wieder etwas eintaucht. Nach erfolgter Absorption sinkt das Aräometer in der Regel mit der Schale bis auf die Scheibe *L* herab.

In den Cylinder *C* sind ausserdem zwei einander gegenüberliegende Oeffnungen *r* (Fig. 2) gebohrt, durch die man einen langen Drath quer hindurchstecken kann. Hängt man auf diesen bleihaltiges Stanniol, so lässt sich durch Entzünden desselben der von Rosenfeld (a. a. O.) angegebene Versuch ausführen.

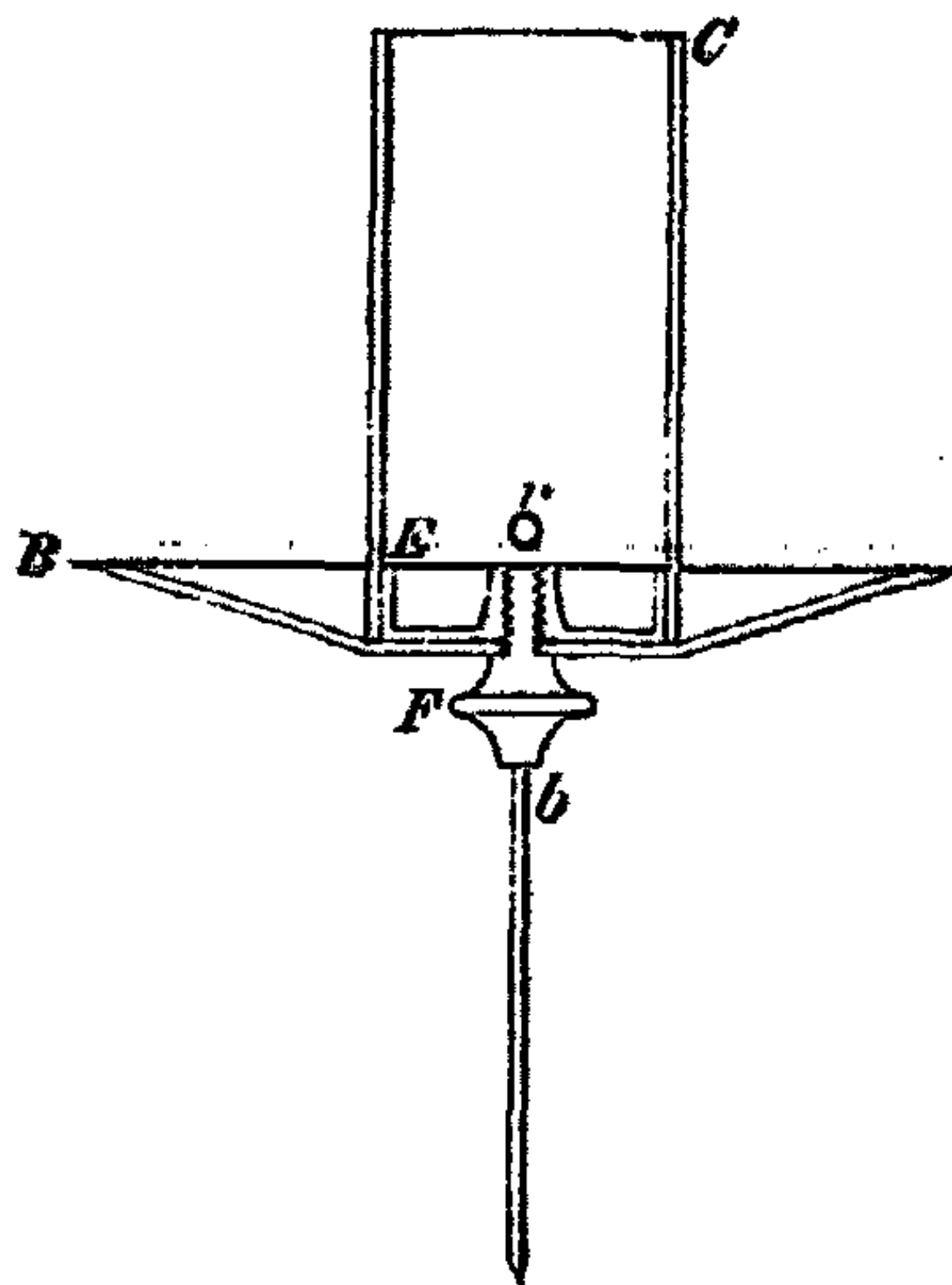
Bei dem beschriebenen Schwimmer liegt der Mittelpunkt des Auftriebes ungefähr 1.5 cm unter dem Mittelpunkte der Glaskugel *A* und der Schwerpunkt bei unbelastetem Schälchen noch 14 cm, bei einer Belastung von 30 g noch

immer 55 cm unter diesem, vorausgesetzt, dass der Stift *ab* ein wenig in's Wasser taucht. Unter dieser Voraussetzung ist auch, wie schon erwähnt, die Empfindlichkeit des Instrumentes unabhängig von der Grösse der Belastung, sondern nur abhängig vom Querschnitte des Stiftes *ab*. Eine Gewichtsvermehrung von 0.0786 g veranlasst ein Einsinken um 10 cm, wenn der Durchmesser des Stiftes 1 mm ist. Die Empfindlichkeit kann noch bedeutend erhöht werden, wenn man den Durchmesser des Stiftes kleiner macht; wäre derselbe z. B. nur 0.5 mm, so hat eine Belastung von 0.0196 g denselben Effekt; allein dadurch wird auch die Festigkeit des Stiftes so gering, dass er sich bei der für die Versuche nothwendigen Belastung biegt, und somit das Instrument unbrauchbar wird¹⁾.

Brünn, k. k. Stautsgewerbeschule, 11. März 1884.

¹⁾ Dieses Aräometer ist bei dem Mechaniker Paul Böhme in Brünn zu beziehen.

Fig. 8.



147. Emil Fischer: Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. März.)

Je grösser die Zahl der organischen Verbindungen wird, um so schwieriger ist es, mit den Eigenschaften der einzelnen so vertraut zu werden, dass man dieselben leicht wieder erkennen kann. Um so werthvoller sind andererseits die Mittel, welche den analytischen Nachweis einer grösseren Zahl von Körpern auf bequeme Weise ermöglichen. Ein derartiges Reagens ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von V. Meyer das Hydroxylamin für die grosse Klasse der Ketone und Aldehyde geworden.

Für den gleichen Zweck habe ich bald nachher das Phenylhydrazin vorgeschlagen¹⁾. Ich habe die Brauchbarkeit des Reagens seitdem näher untersucht und gefunden, dass dasselbe in vielen Fällen wegen der Leichtigkeit der Handhabung für die Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Ketone und Aldehyde dem Hydroxylamin vorzuziehen ist. Da die Base ausserdem sehr leicht zugänglich ist²⁾, so zweifle

¹⁾ Diese Berichte XVI, 661.

²⁾ Vor Kurzem haben V. Meyer und G. Lecco (diese Berichte XVI, 2976) eine neue, sehr einfache Bereitungsweise der Base angegeben.

Für kleinere Versuche ist dieselbe unzweifelhaft bequemer, als die von mir angegebene. Bei grösseren Operationen hat sie dagegen vor der älteren Methode keine besonderen Vorzüge. Die Umwandlung von Diazobenzolchlorid in das hydrazinsulfonsaure Salz und dessen Spaltung durch Salzsäure sind fast quantitative Prozesse und können mit beliebig grossen Mengen ausgeführt werden. Im hiesigen Laboratorium sind öfter mehrere Kilo Anilin in einer Operation verarbeitet worden.

Die Ausbeute ist nach dem älteren Verfahren eben so gut, wenn nicht besser, als nach dem neuen.

Für eine etwaige fabrikmässige Darstellung der Base würde deshalb allein der Preis des Reduktionsmittels entscheidend sein. Ich kann nicht entscheiden, ob Zinnchlorür oder schwefligsaures Salz das billigere Material ist.

Im Einverständnis mit meinem Freunde V. Meyer habe ich beide Methoden auch bei anderen aromatischen Basen mit einander verglichen. Bald ist die eine, bald die andere vorzuziehen.

Die Reduktion mit Zinnchlorür giebt überall gute Resultate, wo das salzsaure Hydrazin schwer löslich ist. So erhält man z. B. die beiden Naphtylhydrazine auf diesem Wege sehr leicht, während die ältere Methode gerade hier schlechte Ausbeuten liefert.

Umgekehrt ist es bei den leicht löslichen Hydrazinen der Zimmtsäure, des Acetophenons und ähnlicher Körper. Bei der Reduktion der Diazverbindungen mit Zinnchlorür findet hier lebhaft Gasentwicklung statt und man erhält fast gar kein Hydrazin, während bei Anwendung von schwefligsauren Alkalien die Reaktion sehr glatt verläuft.

ich nicht daran, dass sie sich bald allgemein als analytisches Reagens einbürgern wird.

Die Vereinigung des Hydrazins mit den Ketonen und Aldehyden erfolgt am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung. Ich benutze deshalb eine Lösung von reinem salzsaurem Phenylhydrazin, welches mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron versetzt ist. Bei den meisten Ketonen und Aldehyden, selbst wenn dieselben in Wasser schwer löslich sind, kann man in wässriger Lösung arbeiten. Bei den unlöslichen aromatischen Substanzen ist es manchmal förderlich, Alkohol zuzusetzen. Das Hydrazinsalz, von dessen Reinheit das Gelingen der Reaktion wesentlich abhängt, wird auf folgende Weise gewonnen. Die durch Destillation vom Ammoniak befreite Base wird in 10 Theilen Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, die abgeschiedene Krystallmasse filtrirt und bis zur gänzlichen Entfärbung mit Alkohol und Aether gewaschen. Das auf dem Wasserbade getrocknete Salz ist blendend weiss, absolut rein und hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert.

Für den Gebrauch wird dasselbe am besten jedesmal frisch zusammen mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge krystallisirten essigsauren Natrons in 8—10 Gewichttheilen Wasser gelöst. Diese farblose Lösung dient als Reagens. Ist das gesuchte Keton oder Aldehyd in Wasser gelöst, so fügt man in der Kälte das Reagens im Ueberschuss zu; je nach der Concentration scheidet sich das Condensationsprodukt sofort oder nach einiger Zeit als öliger oder krystallinischer Niederschlag ab. Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen zuvor durch Natronlauge oder Soda neutralisirt werden. Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andere ölige Produkte erzeugt. Man kann dieselbe jedoch leicht vor dem Versuch durch Zusatz von Harnstoff zerstören. Bei manchen complicirten Ketonen und Aldehyden, z. B. den Zuckerarten, wirkt das Hydrazin in der Kälte zu langsam. In solchen Fällen erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Auch bei den aromatischen Ketonen erfolgt in der Regel die Vereinigung mit dem Hydrazin viel leichter und glatter in der Wärme. Ist das Condensationsprodukt fest, so genügt meistens eine Schmelzpunktbestimmung, um dasselbe zu identificiren und damit zugleich die Natur des gesuchten Aldehyds oder Ketons zu bestimmen. Ist dagegen das Produkt ölig, so wird die Probe weniger entscheidend; aber selbst in diesem Falle bleibt sie nicht ohne Werth; denn man wird immerhin daraus den allgemeinen Schluss auf die An- oder Abwesenheit eines Ketons beziehungsweise Aldehyds ziehen können. Im nachfolgenden stelle ich eine Reihe von Körpern zusammen, für welche die Hydrazinprobe besonders geeignet ist.

Aldehyde.

Als Reagens dient die oben erwähnte Lösung von 1 Theil salzsaurem Phenylhydrazin und $1\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem essigsauern Natron in 10 Theilen Wasser.

Acet-, Propyl-, Butyr-, Valer-Aldehyd und Oenanthol geben in Wasser gelöst oder suspendirt mit dem Reagens sofort farblose Oele, welche nicht krystallisiren. Die Identificirung der einzelnen Produkte ist zu umständlich, und man wird deshalb die Probe nur zur vorläufigen Orientirung benutzen.

Viel entscheidender ist die Reaktion beim Furfurol, den aromatischen Aldehyden und dem Doppelaldehyd Glyoxal.

Furfurol giebt in wässriger Lösung mit der Hydrazinlösung sofort ein schwach gelbgefärbtes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Identificirung wird dasselbe filtrirt und in wenig Aether gelöst. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sich das Produkt in farblosen feinen Blättchen ab, welche im Vacuum getrocknet bei $97-98^{\circ}$ schmelzen und die früher¹⁾ angegebene Zusammensetzung, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_5H_4O$ besitzen. Es ist dies bei weitem die bequemste und sicherste Methode zum Nachweis des Furfurols. Zudem ist die Probe höchst empfindlich. In einer Lösung von 1 Theil Furfurol in 10,000 Theilen Wasser erzeugt die Hydrazinlösung nach circa 15 Minuten den charakteristischen krystallinischen Niederschlag. Die Reaktion ist auch für mikroskopische Untersuchungen anwendbar. Ein Tropfen einer wässrigen Lösung von 1 Theil Furfurol auf 1000 Theile Wasser mit einem Tropfen der Hydrazinlösung versetzt, zeigt sofort eine ölige Trübung und nach wenigen Augenblicken kann man unter dem Mikroskop die Umwandlung des Oels in die charakteristischen zu eigenthümlichen Aggregaten zusammengelagerten Blättchen erkennen.

Bittermandelöl. Die Erkennung des Benzaldehydes ist so leicht, dass man für gewöhnliche Fälle keiner neuen Reaktion bedarf. Immerhin ist auch hier die Hydrazinprobe so empfindlich, dass sie verdient, erwähnt zu werden. Eine Lösung von 1 Theil Bittermandelöl in 2000 Theilen Wasser giebt mit dem Hydrazin momentan eine starke weisse Trübung und beim Umschütteln entsteht ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag. Selbst in einer Verdünnung von 1:50,000 ist die Reaktion noch recht deutlich. Das Condensationsprodukt lässt sich aus warmem Alkohol sehr leicht umkrystallisiren. Es besitzt, wie schon früher angegeben²⁾ ist, den Schmelzpunkt 152.5° und die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 137.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 135.

Zimmtaldehyd. In Wasser suspendirt oder in verdünntem Alkohol gelöst, giebt der Aldehyd in der Wärme sofort, in der Kälte etwas langsamer mit der Hydrazinlösung einen krystallinischen weissen Niederschlag. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol sehr leicht in feinen schwach gelben Nadeln oder Platten. Dieselben schmelzen bei 168° und haben die Formel: $C_6H_5N_2H \cdot CH \cdot CH; CH \cdot C_6H_5$.

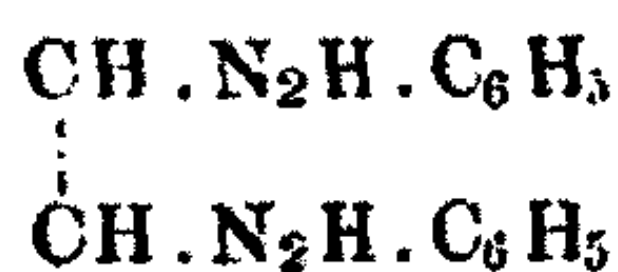
	Berechnet	Gefunden
N	12.61	12.55 pCt.

Die Probe ist auch hier sehr empfindlich und sicher.

Salicylaldehyd. Schüttet man den in Wasser suspendirten Aldehyd mit einem Ueberschuss der Hydrazinlösung, so verwandelt er sich nach kurzer Zeit in eine schwachgelbe feste Masse. Die Verbindung löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten sehr leicht in farblosen feinen Nadeln ab, welche bei 142—143° schmelzen.

Aehnlich verhalten sich Cuminol, Anisaldehyd und Paraoxybenzaldehyd. Alle liefern schön krystallisirende Hydrazinderivate, welche später beschrieben werden sollen.

Glyoxal. Die Erkennung dieses leicht löslichen und nicht flüchtigen Aldehyds ist nach den älteren Methoden eine keineswegs leichte Aufgabe. Mit Hülfe der Hydrazinprobe wird dieselbe ausserordentlich einfach. Die wässrige Lösung des Aldehyds giebt mit dem üblichen Reagens besonders in gelinder Wärme sofort einen schönen gelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe erscheint noch nach kurzer Zeit in einer Lösung, welche auf 1000 Theile Wasser nur 1 Theil Glyoxal enthält. Die Verbindung ist in Wasser, Alkalien und stark verdünnten Säuren fast unlöslich. Anwesenheit von freier Mineralsäure verzögert aber ihre Entstehung, wesshalb man gut thut, dieselbe vor dem Versuche durch kohlenensaures Alkali oder essigsaures Natron unschädlich zu machen. Hat man es mit der Verbindung von Glyoxal und Natriumbisulfit zu thun, so löst man dieselbe in warmer stark verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt dann die freie Säure und fügt nun die Hydrazinlösung hinzu. Der krystallinische Niederschlag, den das Reagens erzeugt, wird filtrirt und bei Anwesenheit von Keton- oder Aldehydsäuren zunächst mit verdünntem Alkali ausgelaugt und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung



und entsteht mithin aus einem Glyoxal und zwei Phenylhydrazin. Sie krystallisirt in feinen Blättchen und schmilzt bei 169—170° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Die Verbindung ist von Herrn Pickel genauer untersucht worden.

Ketone.

Die in Wasser löslichen Ketone der Fettreihe geben mit der früher erwähnten Hydrazinlösung in nicht zu verdünnter Lösung sofort ölige Condensationsprodukte, welche nicht erstarren und sich deshalb zur Identificirung der einzelnen Ketone nicht eignen. Die Verbindungen können aber leicht durch Erwärmen mit Säuren in Hydrazin und Keton gespalten werden, und man wird vielleicht in einzelnen Fällen die Unlöslichkeit der Hydrazinderivate zur Abscheidung von Ketonen aus wässrigen Lösungen oder zur Trennung von anderen indifferenten Substanzen mit Vortheil benutzen können. Ungleich vorthellhafter ist die Hydrazinprobe zum Nachweis mancher schwer krystallisirender aromatischer Ketone, wie folgende Beispiele zeigen.

Acetophenon. Das schon von H. Reisenegger¹⁾ beschriebene Hydrazinderivat bildet sich sehr rasch als gelbliche krystallinische Masse, wenn man das in Wasser suspendirte Keton mit der Hydrazinlösung schüttelt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es leicht in feinen Blättchen, welche bei 105° schmelzen.

Benzylidenaceton. Das Keton erstarrt, wie sein Entdecker schon angiebt, sehr schwierig, wenn es nur geringe Beimengungen enthält, und die Reinigung durch Destillation ist bei kleinen Mengen immerhin umständlich. Dagegen gelingt die Hydrazinprobe ausserordentlich leicht und ist wohl das bequemste Mittel, den Körper rasch und sicher zu erkennen. Schüttelt man das ölige Keton mit einem Ueberschuss der Hydrazinlösung in gelinder Wärme, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in eine feste Masse. Zusatz von wenig Alkohol befördert die Reaction. Das Reaktionsprodukt wird filtrirt und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen gelben prismatischen Blättchen ab, welche bei 157° schmelzen, und die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH = \begin{matrix} CH \\ CH_3 \end{matrix} : C = N_2H \cdot C_6H_5$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
N	11.86	11.71 pCt.

Benzophenon. Dieses Keton verhält sich ebenso wie das vorhergehende. Im unreinen Zustande krystallisirt es äusserst schwierig. Um so schöner ist das Hydrazinderivat. Um dasselbe im Kleinen zu gewinnen und zum Nachweis des Ketons zu benutzen, versetzt man dasselbe mit der Hydrazinlösung, fügt so viel Alkohol hinzu, dass in der Wärme eine klare Mischung entsteht, und erhitzt ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Gewöhnlich scheidet sich dabei das in verdünntem Alkohol sehr schwer lösliche Condensationsprodukt

¹⁾ Diese Berichte XVI, 662.

krystallinisch ab. Im anderen Falle dampft man den Alkohol weg und bringt das abgeschiedene Oel durch Abkühlung zum Erstarren. Das Produkt wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine, fast farblose Nadeln und schmilzt bei 137° . Es ist von Hrn. Pickel näher untersucht und hat nach seinen Analysen die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C(C_6H_5)_2$.

Isatin. Das Isatin ist so leicht zu isoliren, dass man für gewöhnliche Fälle keiner besonderen Reaktion zu seiner Erkennung bedarf. Handelt es sich aber um den Nachweis von Spuren dieses Körpers in sehr verdünnten Lösungen, so kann man ebenfalls die Hydrazinprobe benutzen. Der Zusatz von essigsauerm Natron zu der Hydrazinlösung ist in diesem Falle überflüssig. Eine Lösung von 1 Theil Isatin in 2000 Theilen Wasser giebt mit einer entsprechenden Menge von salzsaurem Hydrazin versetzt beim Kochen nach wenigen Augenblicken einen starken Niederschlag von feinen, gelben Nadeln. Die Reaktion ist selbst in einer Verdünnung von 1:20000 noch recht deutlich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt das Condensationsprodukt in feinen, gelbrothen Nadeln, welche bei 210 — 211° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_3O$ haben.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.66 pCt.

Keton- und Aldehydsäuren.

Diese Säuren vereinigen sich besonders leicht schon in der Kälte mit dem Phenylhydrazin, sowohl in essigsaurer, als schwach salzsaurer Lösung, und die Produkte fallen wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser meist nach kurzer Zeit als gelbe, krystallinische Niederschläge aus.

Glyoxylsäure. Die Erkennung der Säure durch Darstellung der Salze ist nicht allein umständlich, sondern auch bei kleinen Mengen schwierig; Ausserordentlich einfach ist hier die Hydrazinprobe. Versetzt man wässrige oder schwach saure Lösungen der Glyoxylsäure mit der Hydrazinlösung, so scheidet sich die Phenylhydrazinglyoxylsäure nach sehr kurzer Zeit in feinen, gelben Nadeln ab. Dieselben lösen sich leicht in Alkali und werden durch Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden. Sie können dadurch von den indifferenten Hydrazinderivaten der Ketone und Aldehyde und ebenso von dem durch Alkali zerlegbaren, schwer löslichen Oxalat des Phenylhydrazins getrennt werden. Sie lassen sich ferner leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol reinigen. Die Verbindung besitzt nach einer Analyse von Hrn. Elbers, der sie näher untersucht hat, die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CO_2H$.

Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 130° dunkel und zersetzt sich bei 137° unter Gasentwicklung. Man kann mit Hilfe derselben die Glyoxylsäure noch in einer Verdünnung von 1:300 Theilen Wasser mit Leichtigkeit nachweisen, vorausgesetzt natürlich, dass keine anderen Keton- oder Aldehydsäuren zugegen sind, die ähnliche Niederschläge liefern.

Brenztraubensäure. Der Nachweis dieser Säure, welche in verdünnter Lösung durchaus nicht leicht zu erkennen ist, wird ebenfalls durch die Hydrazinprobe sehr einfach. Selbst in einer Verdünnung von 1 Theil Brenztraubensäure auf 1000 Theile Wasser bewirkt die Hydrazinlösung nach kürzester Zeit einen schwach gelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe krystallisirt aus siedendem Wasser oder heissem Alkohol in feinen Prismen von der Formel

$C_6H_5 \cdot N_2H = C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$, welche bei 192° schmelzen; durch einen Druckfehler ist früher irrthümlich der Schmelzpunkt 169° angegeben.¹⁾

Mesoxalsäure. Die Säure verhält sich gegen die Hydrazinlösung ebenso wie die vorher beschriebene und kann dadurch ebenso leicht erkannt werden. Die Probe gelingt bei einer Verdünnung von 1:200 noch sehr leicht. Die Phenylhydrazinmesoxalsäure krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Sie hat nach der Analyse von Hrn. Elbers die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H = C \begin{array}{l} \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{array}$, und schmilzt zwischen 163 und 164° unter lebhaftem Aufschäumen.

Phenylglyoxylsäure. Die Säure giebt noch in der Verdünnung von 1:1600 Theilen Wasser mit der Hydrazinlösung nach 10 bis 15 Minuten einen gelben, krystallinischen Niederschlag. In concentrirten Lösungen entsteht derselbe sofort. Das Produkt ist in kaltem Wasser fast unlöslich und in heissem Wasser schwer löslich. In heisser Essigsäure löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln, welche bei 153° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist von Hrn. Elbers ausführlich untersucht; nach seiner Analyse hat sie die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H = C \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO_2H \end{array}$.

Ebenso wie zum Nachweis von bekannten Ketonen und Aldehyden wird man selbstverständlich das Phenylhydrazin auch zur Isolirung unbekannter Verbindungen benutzen können. Ich hoffe, das in nächster Zeit an einigen Beispielen darzuthun.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2242.

148. Emil Fischer: Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten.

(Eingegangen am 13. März.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge der Zuckerarten ist bisher wenig bekannt. Sieht man ab von dem Glykosamin, dessen Beziehungen zur Glukose noch nicht sicher nachgewiesen sind, und von den complicirten amorphen Produkten, welche nach H. Schiff¹⁾ aus Glukose durch Ammoniak und Anilin entstehen, so bleiben nur noch zwei etwas besser charakterisirte Verbindungen übrig, welche Sachsse²⁾ aus Milchzucker und Anilin erhielt. Ungleich interessanter ist das Verhalten dieser Körper gegen Phenylhydrazin. Die Base verbindet sich wie es scheint mit allen Zuckerarten, welche ähnlich den Aldehyden oder Ketonalkoholen alkalische Kupferlösung reduciren. Geprüft wurden Dextrose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker, Milchzucker, Sorbin und Maltose, welche sämmtlich Hydrazinderivate liefern; während Inosit und Trehalose unter den gleichen Bedingungen gegen die Base indifferent sind. Die betreffenden Hydrazinkörper sind in Wasser schwer löslich und deshalb leicht zu isoliren. Man wird sie in vielen Fällen zur Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Zuckerarten benutzen können. Die Bildung der Produkte erfolgt in wässriger Lösung, aber erst bei höherer Temperatur, am besten beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Hydrazin wird als salzsaures Salz mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron in Anwendung gebracht.

Dextrose. Erhitzt man 1 Theil reine Dextrose mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Theilen essigsaurem Natron und 20 Theilen Wasser auf dem Wasserbade, so beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln, deren Menge rasch zunimmt. Nach 1½ stündigem Erhitzen betrug die Menge des Niederschlags 85—90 pCt. der angewandten Dextrose. War das benutzte Hydrazinsalz farblos, so ist auch dieser Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen chemisch rein. Das gleiche Produkt erhält man ebenso leicht und ebenso schön aus dem Traubenzucker des Handels oder dem Invertzucker. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser wieder in feinen gelben Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 204—205° zu einer dunkelrothen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 30.

²⁾ Diese Berichte IV, 834.

Flüssigkeit, in welcher eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Beim stärkeren Erhitzen tritt totale Zersetzung ein, wobei sehr viel Kohle entsteht. Nach den übereinstimmenden Analysen verschiedener Präparate besitzt das Hydrazinderivat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.23	60.33 pCt.
H	6.12	6.14 »
N	15.47	15.64 »

Seine Bildung erfolgt mithin nach der empirischen Gleichung:



Ueber den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich nichts bestimmtes angeben. Da die Reaktion ohne Gasentwicklung verläuft, so scheint neben der Bildung des Hydrazinderivats ein Reduktionsvorgang stattzufinden, bei welchem jener Wasserstoff verbraucht wird. Dass die Wechselwirkung zwischen dem Hydrazin und dem Zucker keineswegs so einfach verläuft wie bei den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen, beweist schon die geringe Ausbeute an dem Condensationsprodukt, dessen Menge selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr als die des angewandten Zuckers beträgt. Ueber die Constitution des Hydrazinkörpers lässt sich vorläufig nichts bestimmtes sagen.

In Folge dessen ist auch eine rationelle Bezeichnung nicht möglich. Da aber später von dem Produkte öfter die Rede sein wird, so halte ich es doch für zweckmässig, ihm einen Namen »Phenylglukosazon« zu geben. In ähnlicher Weise werde ich die Hydrazinderivate der übrigen Zuckerarten benennen. Das Phenylglukosazon ist gegen wässrige Alkalien indifferent. Von starker Salz- und Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe gelöst und beim Erwärmen zerstört. Am leichtesten wird es von einer concentrirten Zinnchlorürlösung mit dunkelrother Farbe aufgenommen und schon in der Kälte langsam unter Bildung von basischen Produkten zerlegt. Ich hoffe auf diesem Wege einfachere Stickstoffderivate der Glukose zu erhalten. In warmem Wasser suspendirt, reduziert das Glukosazon alkalische Kupferlösung sehr energisch.

Die Bildung und Abscheidung des Phenylglukosazons erfolgt noch in sehr verdünnter Lösung und kann deshalb zum Nachweis des Traubenzuckers benutzt werden, wie folgender Versuch zeigt. Eine Lösung von 0.1 g reiner, wasserfreier Dextrose in 50 g Wasser wurde mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsauerm Natron eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich intensiv gelb und schied beim Abkühlen einen beträchtlichen krystallinischen Niederschlag von der Farbe des Schwefelarsens ab. Filtrirt,

gewaschen und getrocknet, zeigte derselbe den Schmelzpunkt 204° . Diese Probe scheint mir in manchen Fällen zum Nachweis des Traubenzuckers sicherer zu sein, als die Anwendung alkalischer Kupfer- oder Wismuthlösung. Sie übertrifft ferner an Schärfe und Bequemlichkeit die sonst so vorzügliche Gährungsprobe. Selbst im menschlichen Harn kann man unter den gleichen Bedingungen den Traubenzucker noch in kleinen Mengen erkennen. 50 g normalen Harnes, welchem 0.5 g Traubenzucker zugesetzt war, gaben nach halbstündigem Erhitzen mit 1 g Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natron einen amorphen Niederschlag, welcher nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtrirt wurde. Derselbe wurde mit wenig heissem Alkohol ausgekocht und das Filtrat mit Wasser versetzt. Beim Wegkochen des Alkohols erschienen sofort die charakteristischen gelben Nadeln des Phenylglukosazons.

Die Brauchbarkeit der Methode für die Untersuchung pathologischer Harnes zu prüfen, habe ich keine Gelegenheit gehabt. Ich bemerke jedoch, dass Hr. Dr. Richard Fleischer beabsichtigt, diese Versuche im hiesigen Krankenhause anzustellen.

Lävulose erzeugt unter den gleichen Bedingungen wie die Dextrose Phenylglukosazon. Zu dem Versuche diente eine wässrige Lösung von Lävulose, welche durch Erwärmen von Inulin mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt war. Die Bildung des Glukosazons erfolgt hier rascher als bei der Dextrose. In nicht zu verdünnten Lösungen erscheint der krystallinische Niederschlag beim Erwärmen auf dem Wasserbade schon nach 2—3 Minuten. Das Produkt hat den Schmelzpunkt 204° und die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.36	60.33 pCt.
H	6.20	6.14 »

Zur Unterscheidung von Dextrose und Lävulose ist hiernach die Hydrazinprobe nicht geeignet.

Galactose ¹⁾ verbindet sich ebenso leicht und unter den gleichen Bedingungen wie die beiden vorhergehenden Zuckerarten mit dem Phenylhydrazin. Das Produkt, welches ich Phenylgalactosazon nenne, ist dem Glukosazon ausserordentlich ähnlich. Es bildet dieselben feinen gelben Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich und hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.62	60.33 pCt.
H	6.19	6.14 »

¹⁾ Das benutzte Präparat verdanke ich Hrn. A. Soxlet in München.

Von dem Phenylglukosazon unterscheidet es sich durch seinen Schmelzpunkt. Es schmilzt bei 182° ohne Gasentwicklung.

Sorbin ¹⁾. Beim Erhitzen von 1 Theil Sorbin, 2 Theilen salzsaurem Hydrazin und 3 Theilen essigsauerm Natron mit 10 Theilen Wasser auf 100° färbt sich die Lösung sehr bald gelbroth, trübt sich dann durch Abscheidung von rothen Oeltröpfchen, welche beim Abkühlen rasch krystallinisch erkalten. Das Produkt ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser löst es sich ebenfalls ziemlich schwer und scheidet sich beim Erkalten als gelber gallertartiger Niederschlag ab. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch richtigen Zusatz von Wasser in feinen gelben Nadeln ausgeschieden werden. Dieselben färben sich beim Trocknen dunkler und schmelzen bei 164° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Die Zusammensetzung der Verbindung habe ich aus Mangel an Material noch nicht ermittelt.

Mannitose und die übrigen selteneren Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ beabsichtige ich in gleicher Weise zu prüfen.

Innosit, welcher weder Fehling'sche Lösung reducirt noch mit Hefe gährt, ist gegen Phenylhydrazin ebenfalls indifferent. Derselbe scheint überhaupt zu den Zuckerarten im engeren Sinne nicht mehr zu gehören.

Rohrzucker wird beim Erwärmen mit der Hydrazinlösung zum Theil invertirt und liefert dann ebenfalls Phenylglukosazon. Beim Erhitzen von 1 Theil ganz reinem Rohrzucker mit 1½ Theilen salzsaurem Hydrazin, 2 Theilen essigsauerm Natron und 20 Theilen Wasser, beginnt erst nach 30—40 Minuten die Abscheidung des Phenylglukosazons. Die Bildung desselben erfolgt also viel langsamer als bei Dextrose und Lävulose. Dementsprechend ist auch die Ausbeute viel geringer. 2 gr Rohrzucker gaben nach 1½ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur 0.2 gr Phenylglukosazon.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.36	60.33 pCt.
H	6.28	6.14 »

Milchzucker. Während der Rohrzucker erst nach der Inversion mit dem Phenylhydrazin reagirt, verbindet sich der Milchzucker mit der Base direkt und zwar in ganz gleicher Weise wie Dextrose und Lävulose nach der Gleichung:



¹⁾ Das benutzte Präparat verdanke ich meinem Freunde V. Meyer, welcher dasselbe als chemisch rein von Herrn Dr. Grüber in Leipzig erhalten hatte.

Das Phenyllactosazon, wie ich die Verbindung nenne, unterscheidet sich von dem Glukosazon durch die viel grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Beim Erhitzen von 1 Theil Milchzucker mit $1\frac{1}{2}$ Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 2 Theilen essigsauerm Natron und 30 Theilen Wasser färbt sich bald rothgelb, scheidet aber keine Krystalle ab. Kühlt man nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen die klare Flüssigkeit, so krystallisirt das Lactosazon in feinen gelben Nadeln aus. Dieselben sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und können deshalb durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat das Lactosazon die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.14	55.38 pCt.
H	6.24	6.15 »
N	10.73	10.77 »

Die Substanz schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Maltose ¹⁾ verhält sich ganz ähnlich der Lactose. Beim Erwärmen von 1 Theil Maltose mit 2 Theilen salzsaurem Hydrazin, 3 Theilen essigsauerm Natron und 15 Theilen Wasser entsteht bald eine gelbrothe Flüssigkeit. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde die Operation unterbrochen. Aus der klaren Lösung schied sich beim Abkühlen das Phenylmaltosazon langsam in äusserst feinen gelben Nadeln ab. Der Krystallbrei wurde filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen sehr feinen Nadeln schmelzen bei $190-191^{\circ}$ zu einer braunen Flüssigkeit und haben die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Für die Analyse war die Substanz bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
C	55.32	55.38 pCt.
H	6.29	6.15 »

Das Maltosazon ist also isomer mit dem Lactosazon, unterscheidet sich aber von demselben durch den Schmelzpunkt und die Art der Krystallisation. Die Ausbente ist wie bei allen vorhergehenden Fällen ziemlich gering. Sie betrug bei verschiedenen Versuchen nicht mehr als 30 pCt. der angewandten Maltose.

Trehalose giebt unter den früher beschriebenen Bedingungen keine Fällung und keine Färbung. Sie scheint sich mit der Base

¹⁾ Für die Versuche habe ich zwei verschiedene Präparate, eins von Herrn E. Schultze in Zürich und das zweite von Herrn A. Soxlet in München benutzt. Ich bin beiden Herren für Ueberlassung derselben zu bestem Danke verpflichtet.

überhaupt nicht zu verbinden. Für den Versuch benutzte ich ein prachtvoll krystallisiertes Präparat von Herrn Dr. Scheibler, welches ich durch Vermittlung von Herrn V. Meyer erhielt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Bei dieser und der vorhergehenden Arbeit habe ich mich der eifrigen und werthvollen Hilfe von Herrn Dr. Reisenegger erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

149. Alfonso Tursini: Ueber die Einwirkung der Persulfocycansäure auf einige aromatische Monamine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch Erhitzen von Anilin mit Persulfocycansäure hat Glutz¹⁾ einen Körper erhalten, dessen Zusammensetzung derjenigen eines Monophenylthiobiurets, $C_6H_5HNCSNHCSNH_2$, entspricht, dessen Constitution jedoch noch nicht festgestellt ist.

In ganz analoger Weise lässt sich durch Erhitzen von Paratoluidin mit Persulfocycansäure ein Monotolylthiobiuret gewinnen. Zu dem Ende wurden 2 Th. Paratoluidin mit 1 Th. Persulfocycansäure vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, bis sich die Säure im geschmolzenen Toluidin gelöst hatte, und eine gelbe Flüssigkeit entstanden war. Selbige erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Masse, welche aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisiert; sie lösen sich in Natriumhydrat und werden durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt. In dieser Weise gereinigt, schmolz der Körper bei 158° und ergab bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_9H_{11}N_3S_2$ sprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	48.00	48.34 pCt.
H	4.88	5.30 »
S	28.44	28.66 »

Das Monophenylthiobiuret löst sich, wie Glutz angiebt, in einer warmen Eisenchloridlösung und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln, welche ein Chlorhydrat darstellen; die Tolylderbindung liefert unter denselben Bedingungen ein krystallinisches Pulver, welches aus Alkohol in grossen Krystallen anschießt.

¹⁾ Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 44.

Die Thiobiurete besitzen sauren Charakter, insofern sie von Alkalien gelöst und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden werden: dies Verhalten veranlasste mich, die Einwirkung von Alkyljodiden auf die geschwefelten Biurete zu studiren.

Löst man 1 Mol. Monophenylthiobiuret in einer Mischung von Alkohol mit wässrigem Ammoniak und fügt etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid hinzu, so verliert die Flüssigkeit bald ihre gelbe Farbe; wird nun die noch warme Lösung mit kaltem Wasser vermischt, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel, welches nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelt sich diese Masse in rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 109°. Der Analyse nach kommt diesem Körper die Formel $C_{10}H_{13}N_3S_2$ zu, welche einem Aethylphenylthiobiuret $C_8H_8N_3S_2 \cdot C_2H_5$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	50.21	50.17 pCt.
H	5.44	5.93 »
S	26.78	26.42 »

In ganz analoger Weise habe ich aus der *p*-Tolylverbindung ein Aethyltolylthiobiuret, $C_{11}H_{15}N_3S_2$, erhalten, welches aus Alkohol in grossen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 134° liegt.

Der Formel $C_{11}H_{15}N_3S_2 = C_9H_{10}N_3S_2 \cdot C_2H_5$ entsprechen folgende Werthe:

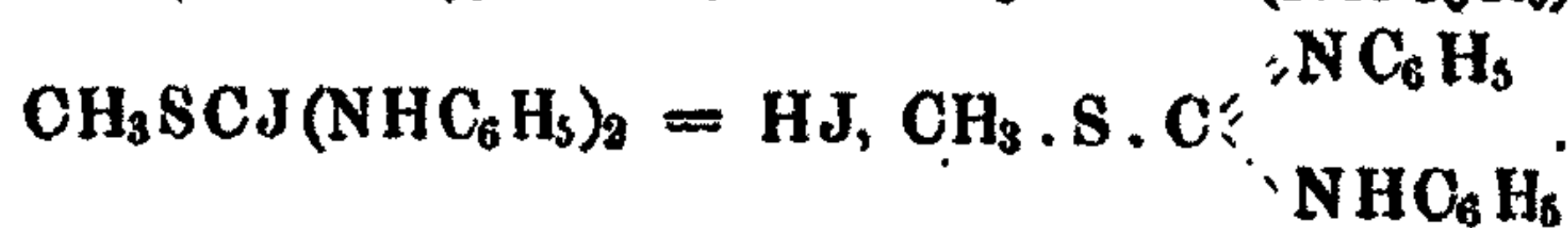
	Berechnet	Gefunden
C	52.17	52.63 pCt.
H	5.93	6.45 »
S	25.29	24.79 »
N	16.60	16.52 »

Wendet man anstatt Aethyljodid Methyljodid an, so erhält man ebenfalls schön-krystallisirende Verbindungen.

Bezüglich der Constitution der beiden Aethylkörper sei bemerkt, dass die Aethylgruppe anscheinend an einem der beiden Schwefelatome des Biuret haftet; denn sowohl bei der Darstellung dieser Verbindungen wie bei vorsichtiger Destillation derselben macht sich ein starker Mercaptangeruch bemerkbar; das Aethyljodid würde demnach auf die geschwefelten Biurete eine ähnliche Wirkung geübt haben, wie sie den Versuchen W. Will's¹⁾ zufolge bei den Schwefelharnstoffen erfolgt. Der genannte Forscher erhielt z. B. aus dem Sulfocarbanilid

¹⁾ Will, diese Berichte XIV, 1489; XV, 338.

und Methyljodid das Jodhydrat des Phenylimidophenylthiocarbaminsäuremethyläthers, $C_{14}H_{14}N_2SHJ$, nach folgenden Gleichungen:



Bei den von mir untersuchten Thiobiureten ($RNHCSNHCSNH_2$) muss es natürlich dahingestellt bleiben, an welches der beiden Schwefelatome das Aethyl sich angelagert hat; es lässt sich ferner nicht entscheiden, welches der drei, ausserhalb der Phenyl- beziehungsweise Toly-Gruppe, vorhandenen Wasserstoffatome mit dem Jod als Jodwasserstoff ausgetreten ist.

Auch Acetylchlorid wirkt auf Phenyl- resp. Tolythiobiuret ein, wenn man die betreffenden Gemische am Rückflusskühler erhitzt, bis die Masse eine gelbe Färbung angenommen hat. Lässt man hierauf das überschüssige Acetylchlorid langsam verdunsten, so bleibt eine gelbe, aus Alkohol krystallisirbare Masse zurück. Der aus *p*-Tolythiobiuret auf diese Weise dargestellte Körper krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 166° unter Zersetzung. Bei der Analyse lieferte er folgende Zahlen, welche auf ein Acetylphenylthiobiuret, $C_{11}H_{13}N_3S_2O = C_8H_{10}N_3S_2C_2H_3O$, hindeuten.

	Berechnet	Gefunden
C	49.43	49.17 pCt.
H	4.88	5.23 „
S	23.97	23.50 „

Einwirkung von Dimethylanilin auf Persulfocycansäure.

Dimethylanilin verhält sich ganz anders zur Persulfocycansäure als Anilin und Toluidin. Erwärmt man eine Mischung von etwa 20 g Persulfocycansäure und 30 g Dimethylanilin, so wird zunächst die Säure gelöst; bei weiterem Erhitzen findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, indem die Masse eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Lässt man jetzt erkalten, so geseht die Masse zu einem dicken Brei, welcher sich aus wenig Alkohol umkrystallisiren lässt. Wird die abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Krystallmasse mit Aether ausgeschüttelt, so geht ein Theil in Lösung und durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des dabei verbleibenden Rückstandes lässt sich ein bei 125° schmelzender Körper gewinnen, auf welchen ich später zurückkommen werde.

Der in Aether unlösliche Theil aus Alkohol krystallisirt, liefert perlmutterglänzende Blättchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 168° schmelzen. Löst man diese Krystalle aber in Salzsäure auf, so fällt auf Zusatz von Alkali (Natron oder Ammoniak) eine

Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt. Diese Versuche lehren, dass der bei 168° schmelzende Körper das Sulfoeyansäuresalz einer bei 125° schmelzenden Base ist; in der That lassen sich in der von der bei 125° schmelzenden Verbindung abfiltrirten, alkalischen Flüssigkeit reichliche Mengen von Sulfoeyansäure nachweisen. Das bei 168° schmelzende Salz lässt sich, wie vorauszusehen war, auch erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Sulfoeyansäure mit der Base vom Schmelzpunkt 125° eindampft.

Auf die angegebene Weise gewonnen, zeigt die bei 125° schmelzende Base eine gelbliche Färbung, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lässt, welche aber verschwindet, wenn man die Base mit Zinn und Salzsäure erwärmt (wobei etwas Schwefelwasserstoff entweicht) und zu der entfärbten Flüssigkeit soviel Alkali fügt, dass das zuerst gefällte Zinnhydrat wiederum gelöst wird. Die abgeschiedene Base schießt nunmehr aus Alkohol in weissen Krystallen an. Die neue Base ist leicht löslich in Salzsäure; Platinchlorid erzeugt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der aber nur wenig stabil ist und deshalb wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht analysirt werden konnte. Es gelang mir nicht, die Base durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr selbst bei 200° zu zersetzen. Auch mit Kaliumhydrat geschmolzen erwies sie sich beständig. Sie lässt sich auch bei sehr hoher Temperatur fast unzersetzt destilliren. Ein ganz ähnliches Verhalten wie die beschriebene Base zeigt das von Merz und Weith entdeckte Thioanilin¹⁾, und diese Wahrnehmung führte auf die Vermuthung, dass man es hier mit einer dem Thioanilin nahestehenden Verbindung, in der That mit einem Tetramethylthioanilin, $C_{16}H_{20}N_2S = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2S$, zu thun habe.

Die Analyse hat diese Vermuthung in jeder Beziehung bestätigt. Das bei 168° schmelzende Salz hat die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	61.63	61.70 pCt.
H	6.34	6.43 »
S	19.33	19.00 »

Die freie Base ist nach der Formel

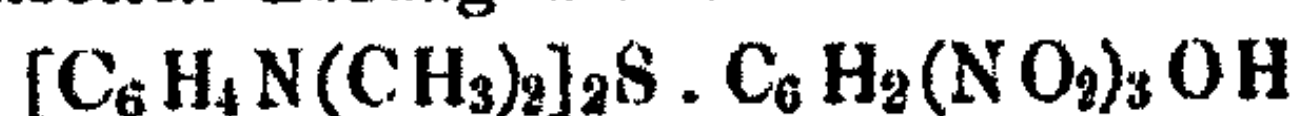


zusammengesetzt, welcher folgende Werthe entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.10 — — pCt.
H	7.35	7.67 — — »
S	11.76	— 11.72 — »
N	10.29	— — 10.81 »

¹⁾ Diese Berichte IV, 384.

Ich hätte die Formel des tetramethylirten Thioanilins gern durch die Analyse einiger Salze noch weiter bestätigt, leider sind diese Salze höchst unbeständig. Das Hydrochlorat sowohl wie das Sulfat ist sehr leicht löslich, das Oxulat ist zwar krystallinisch, zersetzt sich aber alsbald, wenn man versucht, es aus Wasser oder aus Alkohol umzukrystallisiren. Das einzige Salz, welches ich, ausser dem bereits aufgeführten Sulfoeyanhydrat, in einem für die Analyse geeigneten Zustande habe erhalten können, ist das Pikrat. Es schießt in schönen, gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Nadeln an, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure mit einer heissen, alkoholischen Lösung der Thiobase vermischt. Der Formel

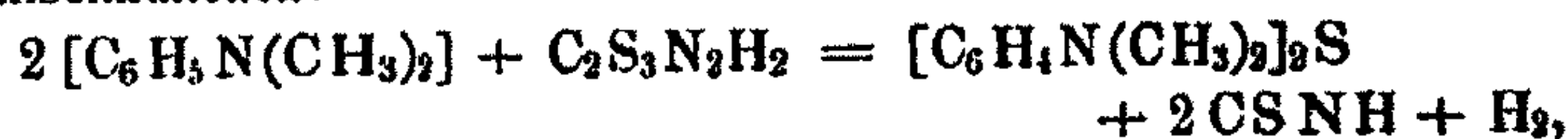


entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	52.69	52.84 pCt.
H	4.59	4.28 »
N	13.97	13.97 »
S	6.38	5.89 »

Versuche, die methylirte Base durch Erhitzen von Schwefel mit Dimethylanilin zu erhalten, blieben resultatlos; auch aus Chlorschwefel und Dimethylanilin lässt sie sich, wie aus einer Untersuchung von Hanimann¹⁾ hervorgeht, nicht bereiten.

Die Reaction, welche bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Persulfoeyansäure eintritt, ist keine ganz einfache. Die Bildung des Tetramethylthioanilins lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung veranschaulichen:



und die beiden freiwerdenden Wasserstoffatome könnten auf Persulfoeyansäure wirkend, zur Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelcyanammonium beitragen:



In der That treten bei der Einwirkung von Persulfoeyansäure auf Dimethylanilin Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf, welche beiden letzteren durch eine weitere Umbildung des Schwefelcyanammoniums unter dem Einfluss der Wärme entstehen können.

Versuche aus dem dimethylirten Paratoluidin auf ähnliche Weise ein tetramethylirtes Thiotoluidin zu gewinnen, haben bisher zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt.

¹⁾ Diese Berichte X, 403.

²⁾ Beilstein, Hdbch. org. Chem. (1881), 705.

150. W. Königs und R. Geigy: Ueber einige Derivate
des Pyridins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. März.)

Oxypyridinmonocarbonsäure aus Oxychinolinsäure.

Durch Schmelzen von Chinolinsäure, C_5H_3N , mit Kali er-
haltenen Königs und Körner¹⁾ eine Oxychinolinsäure, CO_2H ,
mit Kali er-
haltenen Königs und Körner¹⁾ eine Oxychinolinsäure, CO_2H ,

hielten Königs und Körner¹⁾ eine Oxychinolinsäure; sie erkannten dieselbe verschieden von der Ammonchelidonsäure, welche nach Lieben und Haltinger²⁾ ebenfalls eine Oxypyridindicarbonsäure zu sein scheint.

Diese Verschiedenheit zeigt sich unter Anderm auch in dem Verhalten beider Säuren gegen Wasser bei höherer Temperatur. Während die Ammonchelidonsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 195° in Kohlensäure und ein Oxypyridin zerfällt, spaltet die Oxychinolinsäure unter denselben Bedingungen nur ein Molekül Kohlensäure ab und geht in eine Oxypyridinmonocarbonsäure über.

Nach dem Erkalten der Röhren, welche sich unter Druck öffnen, findet sich die neue Säure in derben, bräunlich gefärbten Krystallen ausgeschieden, welche sich durch bedeutend geringere Löslichkeit in kochendem Wasser, sowie durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid von der ursprünglichen Säure unterscheiden. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten scheidet sich die Oxypyridinmonocarbonsäure in farblosen Krystallen aus, welche bei 301 bis 302° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen und welche mit Eisenchlorid nicht mehr die tiefrothe Färbung der Oxychinolinsäure zeigen, sondern nur mehr eine schwach gelbe Farbe annehmen.

Die Säure erwies sich krystallwasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5NO_3$
C	51.66	51.79 pCt.
H	3.72	3.59 "
N	10.6	10.1 "

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Eine wässrige Lösung der schwer löslichen Säure wird durch Calcium-, Blei-, Kupferacetat und Silbernitrat nicht gefällt; eine Lösung deß

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2152.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1259.

Natronsalzes erzeugt mit Kupfer-, Blei- und Silbersalzen sofort Niederschläge, mit Baryt- und Kalksalzen erst beim Erwärmen. Das Silbersalz ist amorph und in Wasser, auch beim Erwärmen, kaum löslich, die anderen Niederschläge lösen sich in heissem Wasser und krystallisieren beim Erkalten aus. Besonders schön ist das Bleisalz, das sich aus heissem Wasser in weissen krystallwasserhaltigen Nadeln ausscheidet; dasselbe verliert 2 Moleküle Krystallwasser beim Erwärmen auf 160°, ein weiteres halbes Molekül entweicht beim Erhitzen auf 180°; einige Grade höher erleidet das Salz Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_4NO_2)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$
Pb	40.74	41.20 pCt.

Ein Versuch, durch Kochen von Oxychinolinsäure mit Eisessig Kohlensäure abzuspalten in ähnlicher Weise, wie dies Hoogwerff und van Dorp bei der Chinolinsäure und anderen Polycarbonsäuren des Pyridins gelungen ist, um so zu einer Oxynicotinsäure zu gelangen, blieb ohne den gewünschten Erfolg.

Die aus der Oxychinolinsäure durch Erhitzen mit Wasser erhaltene Säure ist verschieden von den drei bisher dargestellten Oxypyridinmonocarbonsäuren, welche Ost¹⁾ und Bellmann²⁾ aus Romanaminsäure dargestellt und als Derivate der Picolinsäure erkannt haben.

α -Oxypyridin.

Durch Destillation des sauren oxychinolinsäuren Silbersalzes, $C_5H_2(OH) \cdot N \begin{matrix} \cdot CO_2H \\ \cdot CO_2Ag \end{matrix}$, erhielten Königs und Körner (l. c.) eine schön

krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 106°, welche sie als das der Oxychinolinsäure zu Grunde liegende Oxypyridin ansprachen; bei Wiederholung des Versuches mit etwas mehr Material, als damals zur Verfügung stand, fanden wir die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigt.

Die Destillation des Silbersalzes wurde im Kohlensäurestrom in einem Verbrennungsrohr ausgeführt, dessen eine Hälfte aus dem Ofen herausragte, nach unten gebogen und mit einer Vorlage in Verbindung war. Das in gelblichen Krystallen erstarrte Destillat wurde aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der erkalteten Lösung weisse, quadratisch gruppirte Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 106 bis 107° lag und sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht änderte; die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

¹⁾ Journ. für pr. Ch. [2], 27, S. 289 und 291.

²⁾ Journ. für pr. Ch. [2], 29, S. 16.

	Gefunden	Ber. für C_5H_5NO
C	63.12	63.15 pCt.
H	5.31	5.26 „
N	14.86	14.73 „

Eine nach der Methode von P. Meyer im Bleibade ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ebenfalls annähernde Uebereinstimmung mit der Formel C_5H_5NO .

Gefunden	Berechnet
2.80	3.28 pCt.

Das Verhalten des Oxypyridins gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen ist schon früher (l. c.) angegeben worden. Eine wässrige Lösung des Oxypyridins giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, beim Kochen trübt sich die Lösung. Silbernitrat erzeugt erst auf Zusatz von Ammoniak einen sehr schwer löslichen Niederschlag; derselbe löst sich in überschüssigem Ammoniak und krystallisirt beim Verjagen des Ammoniaks durch Kochen, schöner bei langsamem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure, aus.

Leitet man in die Lösung von Oxypyridin in trockenem Aether Salzsäuregas, so scheiden sich weisse Nadelchen aus, die sich sehr schwer in Aether, mit Leichtigkeit aber in absolutem Alkohol lösen; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in weissen Nadeln ab. Eine concentrirte alkoholische Lösung dieses Salzes giebt mit alkoholischer Platinchloridlösung keinen Niederschlag.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des sehr leicht löslichen Oxypyridins mit Bromwasser, so findet sofort Entfärbung statt und aus der mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasser versetzten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen voluminöse Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren derselben aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle werden lange weisse Nadeln erhalten, welche bei 206 bis 207° schmelzen und sich einige Grade höher zersetzen. Einer Brombestimmung zufolge stellen dieselben ein Dibromoxypyridin dar:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_2Br_2NO$
Br	63.38	63.24 pCt.

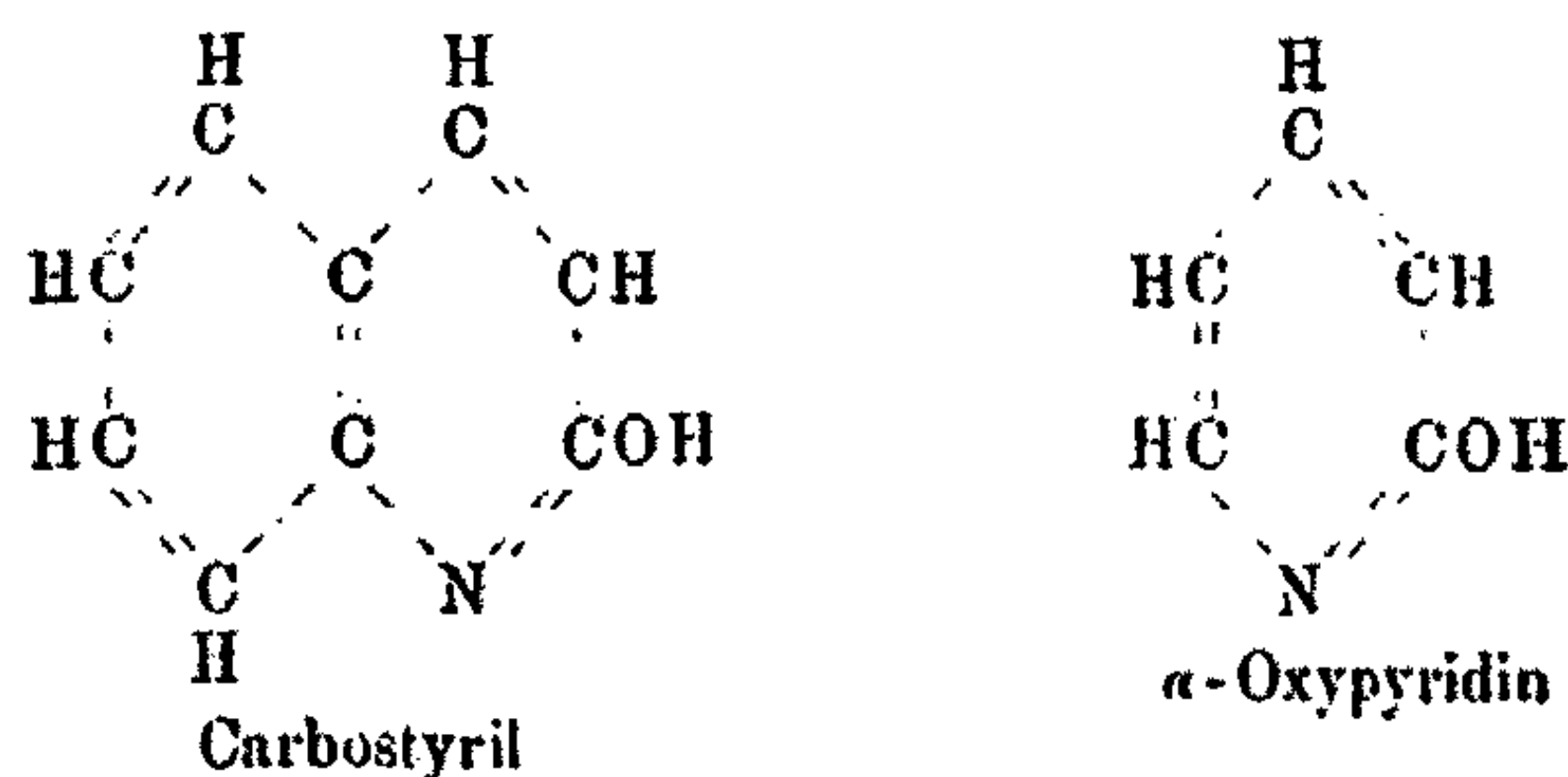
Dasselbe löst sich leicht in Sodalösung und wird durch Säuren wieder ausgefällt; es ist verschieden von dem Dibromoxypyridin Hofmann's¹⁾, welches in glänzenden Schuppen krystallisirt und beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. Lässt man die Mutterlauge des Dibromoxypyridins längere Zeit mit überschüssigem Bromwasser stehen, so nimmt die Lösung auf Zusatz von kohlensaurem Natron eine inten-

¹⁾ Diese Berichte XII, 965.

sive Fluorescenz an und zwar erscheint die Lösung im durchfallenden Licht röthlichgelb, im auffallenden grün gefärbt; setzt man zu derselben Lösung anstatt Soda schweflige Säure, so scheiden sich beim Stehen an der Luft grünlichblaue und schliesslich schmutzigbraune Flocken ab.

Das aus der Oxychinolinsäure erhaltene Oxypyridin ist verschieden von dem Oxypyridin, welches Ost¹⁾ kürzlich aus der Komenaminsäure, resp. der β -Oxypicolinsäure, dargestellt hat und welches er identisch erkannte mit dem von Lieben und Haitinger (l. c.) aus der Ammonchelidonsäure gewonnenen Produkte. Das letztere schmilzt bei 148°, giebt mit Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung und geht durch Einwirkung von Bromwasser in das Dibromoxypyridin Hofmann's über.

Da die Bildungsweise unseres Oxypyridins aus Chinolinsäure völlig analog ist der des Carbostyrils aus der Cinchoninsäure, so ist es wahrscheinlich, dass dasselbe eine ähnliche Constitution besitzt wie das Carbostyril.



Lässt man diese Parallele mit dem Carbostyril, dem inneren Anhydrid der α -Amidozimmtsäure, gelten, so kann man unser Oxypyridin als das innere Anhydrid einer noch nicht bekannten ungesättigten fetten δ -Amidosäure betrachten. Bei Oxydation des Carbostyrils mit Chamaecoulösung erhielten bekanntlich Friedländer und Ostermaier²⁾ nicht etwa α -Oxychinolinsäure, sondern Isatin und Oxalylanthranilsäure. Den gleichen Versuch in der Pyridinreihe anzustellen, fehlte es uns leider an Material.

Pyridindisulfosäure.

L. Hoffmann und Königs³⁾ haben kurz die Bildung einer Disulfosäure des Pyridins durch Erhitzen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure erwähnt. Den früheren Angaben über die Dar-

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie [2], 29, S. 65.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

³⁾ Diese Berichte XVI, 735.

stellung derselben und des gut krystallisirten leicht löslichen Barytsalzes fügen wir einige weitere über das Verhalten der Säure und ihrer Salze hinzu. Die Ausbeute an Barytsalz ist eine sehr reichliche. Das aus den letzten Mutterlaugen resultirende, stark braunroth gefärbte Salz reinigt man zweckmässig in der Weise, dass man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure und wenig Chromsäure kocht, den Ueberschuss an Chromsäure mit schwefliger Säure reducirt, dann einen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt hinzufügt und das Filtrat einengt.

Die freie Sulfosäure löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig; sie krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung; man erhält sie in weissen Nadelchen, wenn man die Säure in kochender, 50procentiger Essigsäure löst und dann Eisessig hinzufügt.

Von Salzen stellten wir ausser dem schon früher beschriebenen Barytsalz noch dar das Kalium-, Natrium- und Bleisalz, welche sämmtlich gut krystallisiren, und zwar das Natriumsalz mit 4 Molekülen Krystallwasser, das Bleisalz mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen; beide Salze geben ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf 200° ab.

		SO ₃ Na	
Gefunden		Ber. für C ₅ H ₃ N	+ 4 H ₂ O
		SO ₃ Na	
Na	16.17	16.25	pCt.

Das Natronsalz verhält sich gegen Metallsalzlösungen wie das der Pyridinmonosulfosäure¹⁾ und giebt nur mit Quecksilberoxydnitrat einen schwer löslichen Niederschlag, der aus kochendem Wasser krystallisirt.

Die Disulfosäure unterscheidet sich von der Monosulfosäure in ihrem Verhalten gegen Brom. Die letztere geht schon beim Eintropfen von Brom in eine kochende, wässrige Lösung in ein Dibrompyridin vom Schmelzpunkt 164° über, indem die Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure abgespalten wird. Unter denselben Bedingungen bildet sich zwar auch aus der Disulfosäure, resp. ihrem Barytsalz, Schwefelsäure, indessen erhielt man selbst bei mehrstündigem Erhitzen des Barytsalzes mit 3 Theilen Brom auf 160 – 180° nur sehr geringe Mengen einer aus Aether in langen Nadeln krystallisirenden, schwefelfreien, bromhaltigen Substanz, welche bei 160° schmolz und also ebenfalls jenes Dibrompyridin zu sein scheint.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das bei 200° getrocknete Barytsalz der Pyridindisulfosäure bei 130 – 150° kaum ein. Beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1183.

desselben mit 3 Theilen Phosphorpentachlorid auf 200° findet die Bildung gechlorter Pyridine statt.

Der Inhalt der Röhren, welche sich ohne Druck öffnen, wurde in Eiswasser gegossen zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, wobei starker Geruch nach schwefliger Säure auftrat.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging aus der stark sauren Flüssigkeit in reichlicher Menge ein Oel über, welches im Kühler zu prächtigen, farblosen Krystallen erstarrte; dieselben destilliren unzersetzt bei 180—200° und besitzen einen eigenthümlichen Geruch, sind schwefelfrei, schmelzen schon bei Handwärme und bestehen einer Chlorbestimmung zufolge aus einem Gemenge von Di- und Trichlorpyridin. Sie fangen schon bei 100° an zu sublimiren, sind schwer löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin.

Bringt man diese Krystalle mit Quecksilberchlorid¹⁾ oder Cadmiumchlorid in 50 pCt. alkoholischer Lösung zusammen, so entstehen schön krystallisirte Niederschläge; der mit Quecksilberchlorid erhaltene löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt aus 50 pCt. Alkohol in prächtigen, glänzenden Nadeln.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50% Alkohol wurde aus dem Gemenge ein in atlasglänzenden Blättern krystallisirender Körper erhalten, der bei 48° schmilzt und nahezu die Zusammensetzung eines Trichlorpyridins besass.

	Gefunden		Ber. für C ₅ H ₂ NCl ₃
	I.	II.	
C	33.08	—	32.88 pCt.
H	—	—	1.09 »
Cl	—	57.40	58.35 »

Das Trichlorpyridin besitzt kaum mehr basische Eigenschaften. Aus der Mutterlauge desselben wurde ein bei 66—67° schmelzender Körper erhalten, der in Nadeln krystallisirt, dessen Menge aber nicht mehr zu einer Analyse ausreichte.

¹⁾ Auch das Pyridin giebt selbst in stark verdünnter (z. B. $\frac{1}{1000}$) wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine krystallisirende, schwer lösliche Verbindung, welche sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten in langen, weissen Nadeln ausscheidet; ebenso entsteht bei derselben Verdünnung mit Cadmiumchlorid nach mehrstündigem Stehen eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser wie die Quecksilberchloridverbindung verhält. Auch mit Quecksilberjodid giebt Pyridin eine aus heissem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Sehr schwer löslich ist ferner der Niederschlag, den Phosphorwolframsäure in einer sauren Lösung von Pyridin hervorruft.

Versuche, das Pyridin durch Erhitzen mit Phosphor- und Antimonpentachlorid direkt zu chloriren, führten zu andern, ebenfalls kristallisirten Produkten, die noch nicht eingehender untersucht wurden.

Das Studium dieser Körper, sowie der Produkte, welche aus Pyridindisulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Cyankalium und Alkalien bei höherer Temperatur entstehen, möchten wir uns vorbehalten.

151. Gotthold Prausnitz: Ueber das β -Lacton der Metanitrophenylmilchsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. März.)

Nachdem es Einhorn¹⁾ gelungen war, durch Behandlung der Orthonitrophenylbrompropionsäure mit Sodalösung das β -Lacton der Orthonitrophenylmilchsäure zu isoliren, schien es von Interesse zu untersuchen, ob in der Reihe der aromatischen Substanzen die Existenz von nitrirten β -Lactonen abhängig sei von der Stellung der Nitrogruppen im Kern dieser Verbindungen. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Baeyer überliess es mir Hr. Einhorn, diese Frage an den Derivaten der Metanitrozimmtsäure zu prüfen und ich erlaube mir in Folgendem, die gefundenen Resultate mitzutheilen.

Metanitrophenyl- β -brompropionsäure.

Diese Substanz wurde durch Addition von Bromwasserstoff an die Metanitrozimmtsäure dargestellt; welche letztere sich nach der Perkin'schen Reaction durch Condensation des Metanitrobenzaldehyds mit Essigsäureanhydrid und trockenem essigsauren Natron leicht gewinnen lässt und schon von R. Schiff²⁾ und Tiemann u. Oppermann³⁾ erhalten worden ist. Bei meinen Darstellungen der Nitrozimmtsäure wandte ich auf 120 g Aldehyd 180 g Essigsäureanhydrid und 80 g trocknes Natriumacetat an und erhitzte die Substanzen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 8 Stunden bei 170 bis 180° im Oelbade. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, von wenig gebildetem Harz abfiltrirt und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, der weisse Niederschlag colirt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2208.

²⁾ Diese Berichte XI, 1782.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2060.

und getrocknet. Die so erhaltene Säure war genügend rein, um weiter auf Nitrophenylbrompropionsäure verarbeitet zu werden; ich verfuhr dabei in folgender Weise: Die fein gepulverte Substanz wurde mit der fünffachen Menge Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade bei Siedetemperatur eine halbe Stunde lang erhitzt. Der Inhalt der erkalteten Röhren wurde auf Eiswasser gegossen, hierbei schied sich ein farbloses Oel aus, das nach einigen Stunden erstarrte; der feste Körper wurde abfiltriert und getrocknet. Um denselben rein darzustellen, wurde er in Benzol gelöst und bei 0° durch Ligroin ausgefällt. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 96° und ist reine Metanitrophenylbrompropionsäure, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_8NO_4Br$
	I.	II.	
C	39.24	39.60	39.42 pCt.
H	3.06	3.10	2.92 „
N	5.11	4.93	5.11 „
Br	28.90	28.70	29.19 „

Nach den bekannten Analogien ist es wohl kaum zweifelhaft, dass vorliegende Substanz das Brom vom β -Kohlenstoffatom enthält; mit dieser Annahme stimmt ihr ganzes chemisches Verhalten überein, indem sie mit Alkalien behandelt, Metanitrozimmtsäure giebt und fähig ist, ein Lacton zu bilden. Man ist also berechtigt, ihre Bildungsweise folgendermaassen zu formuliren:



Unlöslich ist die Säure in Petroleumäther, sehr schwer löst sie sich in siedendem Toluol und siedendem Ligroin, besser in Benzol und verdünntem Alkohol, während sie von Eisessig, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol sehr leicht aufgenommen wird.

Beim Kochen mit Wasser bildet die Metanitrophenylbrompropionsäure hauptsächlich Styrol; nebenbei entstehen geringe Quantitäten von Nitrozimmtsäure und Nitrophenylmilchsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte auf und kann aus der Lösung unverändert abgefällt werden; kocht man jedoch die schwefelsaure Lösung, so zersetzt sich die bromhaltige Säure vollständig.

Mit überschüssigen Alkalien behandelt, bildet sich Metanitrozimmtsäure zurück.

Wird die feingepulverte Säure mit der wässrigen Lösung einer zur Neutralisation erforderlichen Menge kohlensauren Natrons bei Siedehitze versetzt, so bildet sich neben 30 pCt. Nitrostyrol 10 pCt. Nitrophenylmilchsäure und 20 pCt. Nitrozimmtsäure.

In der Kälte bildet sich ausser diesen Körpern noch
das β -Lacton der Metanitrophenylmilchsäure.

Zur Darstellung desselben verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man das feingepulverte, in Wasser suspendirte Bromadditionsprodukt in einer zur Neutralisation gerade ausreichenden Menge Sodasolution auflöst; allmählich beginnt sich die Lösung zu trüben, sie färbt sich roth und nach 8—10stündigem Stehen hat sich eine Krystallmasse ausgeschieden, die, abfiltrirt und getrocknet, am besten dadurch rein zu erhalten ist, dass sie in Benzol gelöst und bei niedriger Temperatur durch Ligroin ausgeschieden wird.

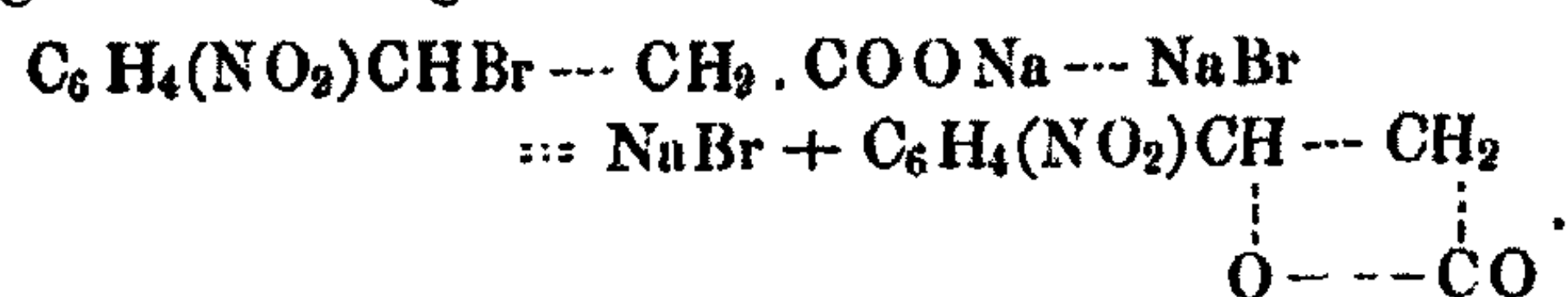
So erhält man weisse, kleine Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 98° liegt, die sich beim Erhitzen über diesen Wärmegrad hinaus in Kohlensäure und Nitrostyrol zersetzen.

Der entstandene Körper zeigt keine Bromreaktion mehr; er erweist sich durch die Analyse und durch sein chemisches Verhalten als das β -Lacton der Metanitrophenylmilchsäure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_{11}$
	I.	II.	
C	55.98	56.2	55.95 pCt.
H	3.78	4.0	3.62 >
N	7.1	7.03	7.25 >

Folgende Gleichung erklärt den Verlauf der Reaktion:



Das Lacton ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und in verdünntem Alkohol, leichter in Chloroform, absolutem Alkohol und Aether.

Beim Kochen mit Wasser bildet sich hauptsächlich Kohlensäure und Nitrostyrol, während beim Behandeln mit Alkalien in der Wärme Nitrophenylmilchsäure entsteht.

Metanitrostyrol.

Das beim Behandeln der Brompropionsäure mit kohlensauren Alkalien in der Siedehitze gebildete Styrol wird am zweckmässigsten rein erhalten, wenn man es mit Wasserdämpfen abdestillirt; es bleibt zum Theil in dem Destillat gelöst, zum Theil sondert es sich als gelbes Oel auf dem Boden des Gefässes ab. Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Oel, das einen angenehm zimmartigen Geruch besitzt, bei etwa

—15° zu einer Krystallmasse erstarrt und bereits wieder bei —5° schmilzt. Ausser in Aether ist das Nitrostyrol leicht löslich in absolutem Alkohol, Ligroin, Chloroform und Eisessig.

Die Analysen ergaben die für das Nitrostyrol verlangten Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7NO_2$
	I.	II.	
C	64.56	64.90	64.43 pCt.
H	4.87	5.0	4.79 »

Das Metanitrostyrol ist ebensowenig wie das von Einhorn¹⁾ beschriebene Orthoderivat und die von Basler²⁾ hergestellte Paraverbindung identisch mit dem Körper, welchen Simon³⁾ und Hoffmann und Blyth⁴⁾ beim Nitriren von Styrol erhalten und als Nitrostyrol angesprochen haben.

Wird das Styrol in Eisessig oder Chloroform gelöst und so lange Brom tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr farblos bleibt, so erstarrt sie sehr schnell zu einer Krystallmasse, die sich in absolutem Alkohol ziemlich leicht löst und hieraus in wohlausgebildeten, fast farblosen Krystallen erhalten wird; sie schmelzen bei 78—79°. Der Körper ist das Metanitrostyroidibromid,



wie aus den bei der Analyse erhaltenen Zahlen hervorgeht.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_7(NO_2)Br_2$
	I.	II.	
C	31.47		31.06 pCt.
H	2.49		2.26 »
N	4.7		4.53 »
Br	51.6		51.88 »

Nitrophenyl- β -milchsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2.COOH$.

Folgende Darstellungsweise liefert die beste Ausbeute. Man zersetzt die *m*-Nitrophenylbrompropionsäure in der Wärme mit Soda-lösung, destillirt das gebildete Nitrostyrol mit Wasserdämpfen ab und säuert hierauf die Flüssigkeit an; es fällt regenerirte Nitrozimmtsäure aus; diese wird abfiltrirt, und nun schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels die Milchsäure, die sich aus ihrer wässrigen Lösung in weissen, fettglänzenden Blättchen abscheidet; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105°.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2208.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3006.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

Die Analyse ergibt:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9NO_5$
	I.	II.	
C	51.6	51.2	51.1 pCt.
H	4.35	4.6	4.22 »
N	6.78	—	6.63 »

Wird die Milchsäure mit Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschmolzen und einige Stunden auf 140° erhitzt, so bekommt man die Nitrophenylbrompropionsäure, aus der sie dargestellt wurde, zurück.

Von Salzen der Nitrophenylmilchsäure wurde das Barytsalz, welches in langen, farblosen, strahlig angeordneten Krystallen auskristallisierte, und das Bleisalz dargestellt; letzteres wurde in fettglänzenden Blättchen erhalten.

Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Einhorn damit beschäftigt, noch einige weitere Derivate der Metanitrozinmssäure zu untersuchen, und hoffen wir, bald Weiteres berichten zu können.

152. C. Schmitt und A. Cobenzl: Beitrag zur Constitution der Fettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Wie das Verhalten des Gallisins bei höherer Temperatur zeigte, war es entschieden sehr interessant, zu ermitteln, wie sich andere Verbindungen der Fettreihe bei ähnlicher Behandlung verhielten.

Es scheint bisher noch nicht im System versucht worden zu sein, die Abspaltung von Kohlensäure bei ein- oder mehrbasischen Säuren in der Hitze eingehender zu studiren, wie es z. B. bei dem Pyridin oder Chinolin, Mono- resp. Polycarbonsäuren theilweise schon geschehen ist. Auch in der Fettreihe sind mehrere Andeutungen im bisher gefundenen Material gegeben, dass eine gewisse Regelmässigkeit im Zerfall von mehrbasischen Säuren in minderbasische und Kohlensäure stattfinden muss. So zerfällt bekanntlich Bernsteinsäure unter gewissen Umständen in Propionsäure und Kohlensäure, giebt aber beim Erhitzen für sich unter Abgabe von Wasser das entsprechende Anhydrid. Desoxalsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Traubensäure und Kohlensäure; ähnliches Verhalten zeigen Weinsäure, Malonsäure etc.

Bei den Säuren der Fettreihe ist aber noch der erschwerende Umstand zu berücksichtigen, dass meist neben Kohlensäure auch Wasser abgespalten wird, man daher a priori nicht in der Lage ist das zu erwartende Produkt vorauszusagen.

Es ist z. B. eine bekannte Thatsache, dass Schleimsäure bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser und einem Molekül Kohlensäure nach der Gleichung



in die einbasische Brenzschleimsäure übergeht, bei der Behandlung hingegen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure unter Druck bei höherer Temperatur blos drei Moleküle Wasser abspaltet und nach der Gleichung



in die wasserärmere jedoch zweibasische Dehydroschleimsäure übergeht.

Es war nun naheliegend, statt der freien Säure das saure und das neutrale Kalisalz zu nehmen und diese der Einwirkung höherer Temperaturen auszusetzen, wobei entweder dieselbe oder zum mindesten isomere Produkte entstehen mussten, wenn obige Voraussetzung richtig war.

Im Folgenden soll gezeigt werden, welche Resultate in einem vorläufigen Versuche erhalten wurden und welche Schlüsse man daraus vielleicht ziehen kann.

Verhalten des sauren schleimsauren Kalis bei höherer Temperatur. Das saure Salz ward nach der gewöhnlichen Weise dargestellt und zuvor analysirt, um von der Reinheit desselben überzeugt zu sein.

0.1864 g lufttrocknes Salz gab 0.0625 g schwefelsaures Kali.

Ber. auf $C_6H_9KO_8 + H_2O$	Gefunden
K 14.66	15.00 pCt.

Das Salz ward in ein Kölbchen mit doppeltdurchbohrtem Kork gebracht, durch welches Wasserstoffgas geleitet wurde und sich in einem Oelbad befand. Das entweichende Wasser und die Kohlensäure wurden in gewogenen Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten aufgefangen und durch die Gewichtszunahme der letzteren bestimmt. Zum Schluss der Operation ward auch zur Vorsicht die Gewichtsabnahme des Kölbchens mit Substanz controlirt und übereinstimmend gefunden.

Die Temperatur des Oelbades ward durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet und der Versuch derart geleitet, dass die Temperatur langsam gesteigert und jedesmal die Zunahme der Absorptionsapparate bestimmt ward, und als bei einer bestimmten Temperatur das Gewicht der Apparate auch bei Erhöhung von 20—30° sich nicht merklich änderte, der Versuch als beendet angesehen wurde.

Bei 100—120° ging zunächst das eine Molekül Crystallwasser weg. Bei 150° beginnt Wasser- und Kohlensäureabspaltung; zugleich zeigte sich im Halse des Kölbchens ein geringes Sublimat von feinen Nadeln.

Bei 180° wird die Substanz braun und nimmt auch bis auf 200° erhitzt nicht merklich ab.

8.302 g lufttrocknes Salz gaben 1.223 g Kohlensäure und 3.271 g Wasser.

Ber. auf $C_6H_{10}O_8 + H_2O - (4H_2O + CO_2)$		Gefunden
CO ₂	16.5	14.7 pCt.
H ₂ O	22.5	24.7 »

Der braune Rückstand ward unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in heissem Wasser gelöst, vom braunen, humusartigen Flocken die Lösung abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Letzteren hinterblieben schöne, weisse Blätter, die leicht bei 100° in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° sublimiren und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothgelbe Fällung geben. — Es war also thatsächlich Brenzschleimsäure entstanden.

Verhalten des neutralen schleimsauren Kalis. Reines Salz, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.4654 g lufttrocknes Salz gab 0.2535 g schwefelsaures Kali,

Ber. auf $C_6H_8K_2O_8 + 2H_2O$		Gefunden
K	24.3	24.4 pCt.,

ward in derselben Weise wie oben angegeben behandelt und dabei Folgendes erhalten:

7.81 g Salz gaben, bis auf 200° erhitzt, 2.03 g Wasser und blos 0.015 g Kohlensäure.

Ber. auf $C_6H_8K_2O_8 + 2H_2O - 5H_2O$		Gefunden
CO ₂	—	0.2 pCt.
H ₂ O	23.9	25.9 »

Das Salz giebt zunächst das Krystallwasser ab, um dann erst bei höherer Temperatur Constitutionswasser abzuspalten. Kohlensäure ging nur sehr wenig über und rührte offenbar nur von theilweiser Zersetzung des Salzes her. Bei 200° war die Abspaltung beendigt; bei 240° blieb aber das Salz fast weiss. — Nach Beendigung der Operation war die zurückgebliebene Masse mit kochendem Wasser behandelt, wobei eine bräunliche Lösung entstand und ein weisser, krystallinischer Rückstand blieb, von dem abfiltrirt wurde. Beim Umkrystallisiren desselben aus kochendem Wasser, worin er äusserst

schwer löslich ist, waren schöne, weisse Blättchen erhalten worden, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

I. 0.4286 g lufttrockne Substanz gab 0.3202 g schwefelsaures Kali,
 II. 0.3594 g » » » 0.2658 g » » »

Ber. auf $C_6H_4K_2O_5$	Gefunden	
	I.	II.
K 33.62	33.26	33.15 pCt.

Es war also wirklich, wie erwartet wurde, eine Säure von der Formel $C_6H_4O_5$ erhalten worden, die allem Anschein nach mit der Dehydroschleimsäure übereinstimmt.

Wie aus vorhergehenden Versuchen hervorgeht, ist es jedenfalls von bestimmter Wichtigkeit, die Wasser- resp. Kohlensäure-Abspaltung auch bei den Säuren der Fettsäurereihe überhaupt, speciell aber derjenigen, die durch Oxydation der verschiedenen Zuckerarten entstehen, zu verfolgen und werden auch diese Versuche zunächst mit der der Schleimsäure isomeren Zuckersäure fortgesetzt, um dann überhaupt die Sache als möglichst vollständiges Ganze der Oeffentlichkeit übergeben zu werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man dadurch nicht nur vieles Neue in Verbindungen finden wird, sondern dass aus diesen Säuren solche von bekannter Zusammensetzung und Constitution entstehen und man in der Lage sein wird, unter Berücksichtigung der stattgefundenen Abspaltung einen gerechtfertigten Rückschluss auf die Constitution dieser Säuren zu ziehen. Durch möglichste Feststellung des Baues der Spaltungsprodukte der Zuckerarten resp. Kohlehydrate und deren Oxydationsprodukte wird man vielleicht indirekt auch einen Einblick in die verschiedenartige Lagerung der Atome in den isomeren Molekülen erhalten, was schon deshalb von Bedeutung wäre, weil man bei mehreren derselben in Zweifel ist, ob der physikalisch-chemische Unterschied von Isomerie bei Verschiedenheit der inneren Lagerung oder von einer Polymerie herrührt. Andererseits ist es bei zwei- oder mehrbasischen Säuren von Interesse die einfach resp. mehrfach sauren Salze in dieser Weise zu untersuchen, da möglicherweise in den meisten Fällen die freie Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten wird und so das Salz einer entsprechend minderbasischen Säure entsteht.

Immerhin wird es von Vortheil sein bei diesen Versuchen wo möglich sei es saure oder neutrale Salze anzuwenden, da, abgesehen davon, dass die Salze zumeist beständigerer Natur sind und dadurch einen totalen Zerfall der Moleküle vorgebeugt wird, die Versuche leicht durch die eventuelle Flüchtigkeit der entstehenden Produkte erschwert werden können.

Möglicherweise kann man aus einer grösseren Reihe von solchen Versuchen auch das Gesetz finden, nach welchem sich bei sauren

Salzen die betreffende Base mit der Säure bindet, d. h. an welche die Carboxylgruppen, die bei unsymmetrisch gebauten Säuren an Kohlenstoffe verschiedener Lagerung gebunden sind, das erste Atom einwerthiger Base sich anlegt. Durch Auffindung eines solchen Gesetzes würde viel Aufklärung auch in die physikalische Chemie der Kohlenstoffverbindungen, insbesondere aber in die neuerer Zeit sehr wichtig gewordene Frage der Isomorphie gebracht werden, da ja bekanntlich die Lagerung der physikalischen Moleküle in den Krystallen von der chemisch-physikalischen der Atome im Molekül wesentlich abhängt.

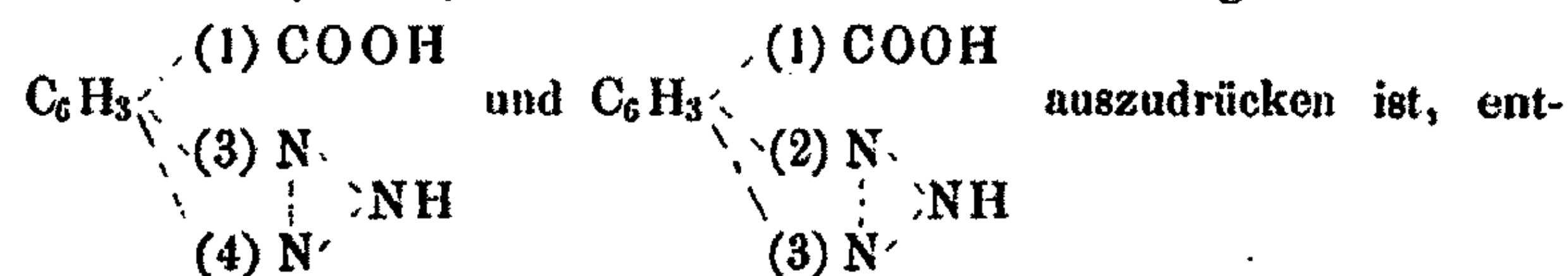
Wiesbaden, Schmitt's Laboratorium.

153. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Unter dieser Bezeichnung möchte ich jetzt die Verbindung etwas genauer beschreiben, welche ich schon vor nahezu 12 Jahren durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diamidbenzoësäure (α -Diamidbenzoësäure): $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$, erhalten habe¹⁾, jedoch damals nicht näher untersuchen konnte. Es hat sich seitdem ergeben, dass sie dieselbe empirische Zusammensetzung $C_7H_5N_3O_2$ hat, wie die beiden Azimidbenzoësäuren, welche auf gleiche, aus β - und γ -Diamidbenzoësäure, entstehen, obwohl sie ganz anders constituirt ist. Während nämlich, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, die Constitution der β - und γ -Azimidbenzoësäure durch die bezüglichen Formeln



spricht diejenige der in Rede stehenden Verbindung der rationellen Formel $C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup COO \diagdown \\ | \\ N \equiv N \\ | \\ NH_2 \end{array}$.

Bezüglich ihrer Darstellung habe ich meinen früher darüber gemachten Angaben²⁾ nur wenig hinzuzufügen. *p*-Diamidbenzoësäure

¹⁾ Diese Berichte V, 200.

²⁾ Diese Berichte XV, 1878.

wird mit einer zur Lösung derselben unzureichenden Menge ziemlich verdünnter kochender Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten von der ungelöst gebliebenen Diamidobenzoësäure abfiltrirt, und das Filtrat darauf auf einmal mit soviel einer kalten, concentrirten Lösung von salpétrigsaurem Natron versetzt, als nöthig ist, um das Auftreten eines schwachen Geruchs nach salpétriger Säure zu bewirken. Ist kein Ueberschuss von salpétriger Säure vorhanden, so wird stets sofort eine mehr oder minder grosse Menge einer braunen, amorphen Masse abgeschieden, wogegen anderenfalls die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, aber bald nachher zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Nachdem man die Krystalle auf einem Filter von der Mutterlange befreit hat, werden sie zwischen Fliesspapier gepresst und dann, um sie vollständig rein zu erhalten, noch einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnene *p*-Amidodiazobenzoësäure bildet lange, feine Nadeln oder schmale, vierseitige Blättchen von messinggelber Farbe und stark bitterem Geschmack. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, wogegen sie von heissem Alkohol nur wenig und von Aether gar nicht aufgenommen wird. Wird ihre wässrige Lösung längere Zeit zum Kochen erhitzt, so tritt Zersetzung ein unter Bildung einer braunrothen Substanz. Im trockenen Zustande, für sich erhitzt, verpufft sie explosionsartig. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die folgenden Zahlen:

		.COO ... -N=N- NH ₂	
Ber. für C ₆ H ₃			Gefunden
C ₇	51.54		51.49 pCt.
H ₅	3.07		3.32 „
N ₃	25.76		25.37 „
O ₂	19.63		— „
		100.00	

Die nur an der Luft getrocknete Substanz enthält noch 3 Moleküle Krystallwasser, das sie nach und nach schon über Schwefelsäure, sehr rasch aber im Wasserbade verliert und wobei sie eine grünlichgraue Farbe annimmt.

Ber. für C ₇ H ₅ N ₃ O ₂		Gefunden
3H ₂ O	24.88	24.82 pCt.

Obwohl ich diese Verbindung mit dem Namen einer Säure belegt habe, so ist doch zu bemerken, dass sie auf Lackmuspapier keine saure Reaktion zeigt, und dass sie namentlich auch nicht fähig ist, sich mit Basen zu Salzen zu vereinigen. Uebrigens steht dieses Verhalten vollkommen in Einklang mit der für sie aufgestellten rationellen

Formel und erklärt zu gleicher Zeit auch, weshalb ich einen anderen Ausdruck für ihre Constitution, nämlich $C_6H_5 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{matrix}$, welcher sich

NH

anfänglich ebenfalls zur Beachtung darbot, verwerfen musste. Den Mineralsäuren gegenüber spielt sie die Rolle einer schwachen Base.

Salzsaure *p*-Amidodiazobenzoësäure, $(C_7H_5N_3O_2)_2HCl$.

Man erhält sie durch Auflösen der freien Verbindung in verdünnter warmer Salzsäure, aus welcher sie beim Erkalten in sechseckigen Blättchen, von fast ganz weisser Farbe, auskrystallisirt.

Platindoppelsalz $[(C_7H_5N_3O_2)_2, HCl]_2, PtCl_4$.

Versetzt man die wässrige Lösung der vorigen Verbindung mit Platinchlorid, so scheidet sich dasselbe in kleinen, gelben rhombischen, in Wasser sehr schwer löslichen Blättchen aus.

Golddoppelsalz $(C_7H_5N_3O_2)_2, HCl, AuCl_3$.¹⁾

Es krystallisirt in dunkelgelben, in Wasser unlöslichen Nadeln.

Perbromid.²⁾

Als solches betrachte ich den gelben krystallinischen Niederschlag, welcher entsteht, wenn der wässrigen Lösung der *p*-Amidodiazobenzoësäure eine Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zugefügt wird. Analysirt habe ich denselben noch nicht.

Dass die beschriebene Säure wirklich eine wahre Diazoverbindung ist, ergibt sich vor Allem auch aus ihrem Verhalten gegen aroma-

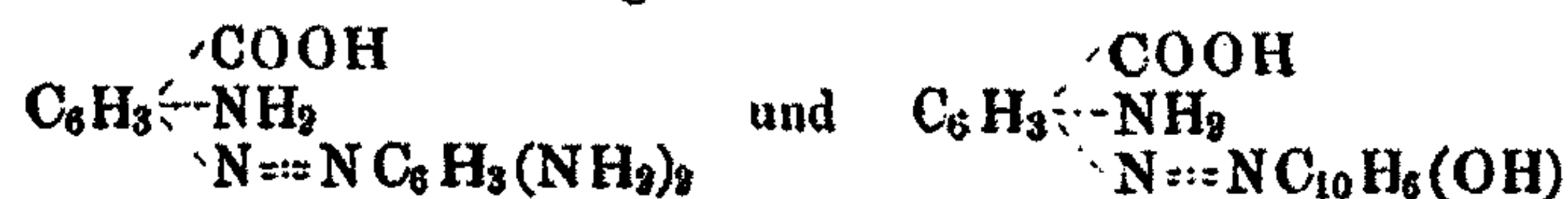
¹⁾ Die schon im Jahre 1872 von mir ausgeführte Goldbestimmung dieses Salzes ergab 29.73 pCt. Gold, wogegen obiger Formel 29.60 pCt. entsprechen. Nahezu denselben Goldgehalt verlangt auch die Formel $C_{14}H_{13}N_5O_4, HCl, AuCl_3$, nach welcher ich ursprünglich dieses Salz zusammengesetzt betrachtete.

²⁾ Die Eigenschaft, Perbromide zu bilden, ist eine für alle Diazoverbindungen sehr charakteristische Eigenschaft, vorausgesetzt dass dieselben keine Sulfosäuren sind. Auch das Diazo-Azobenzol liefert noch ein solches Perbromid, das als braunrother krystallinischer Niederschlag erhalten wird, und welches sich mit Ammoniak sofort, in bekannter Weise, in Triazo-Azobenzol (Diazo-Azobenzolimid):



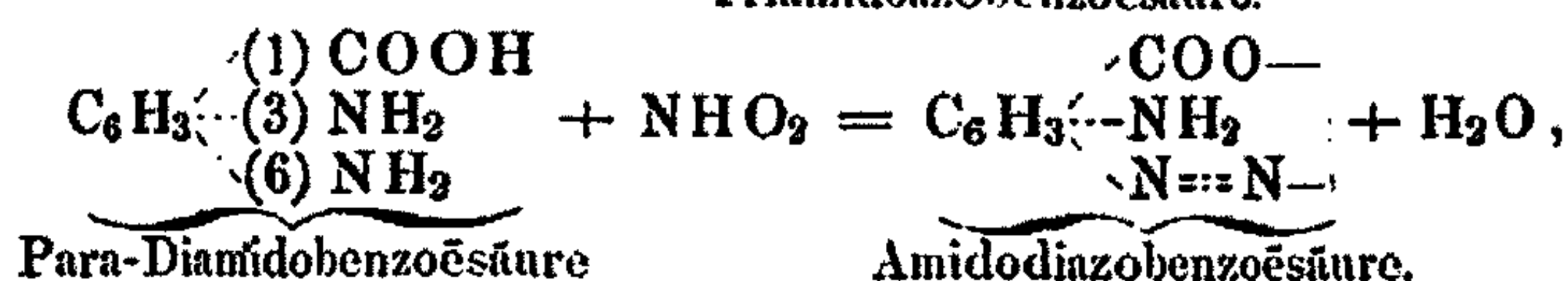
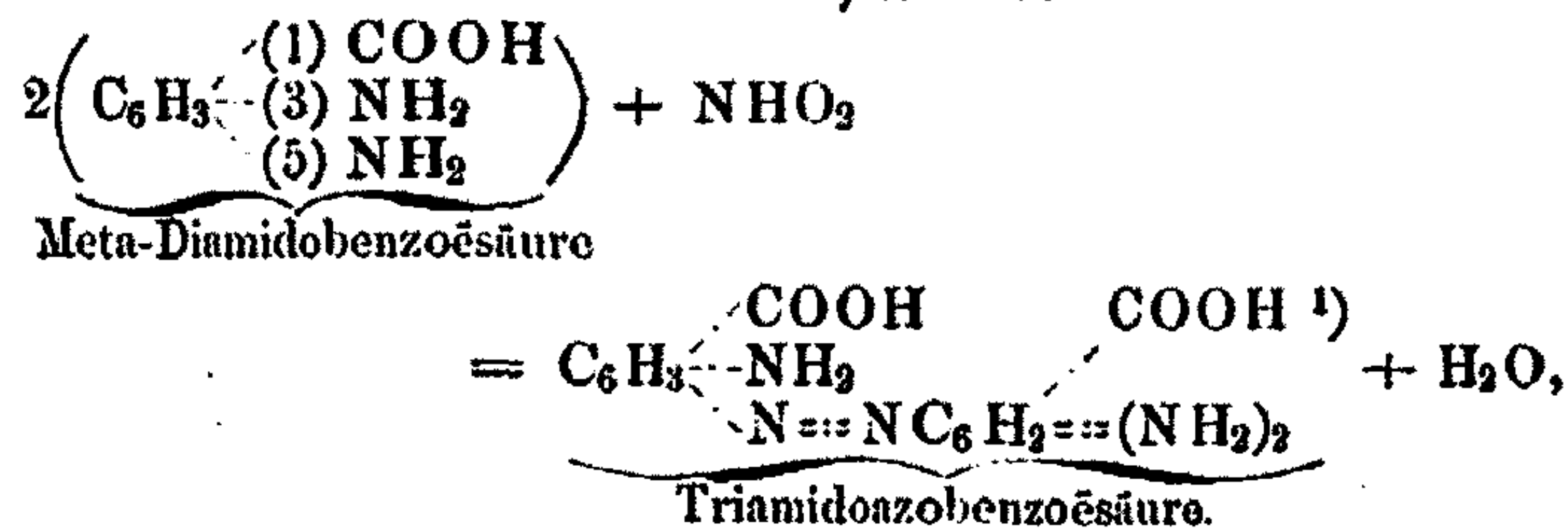
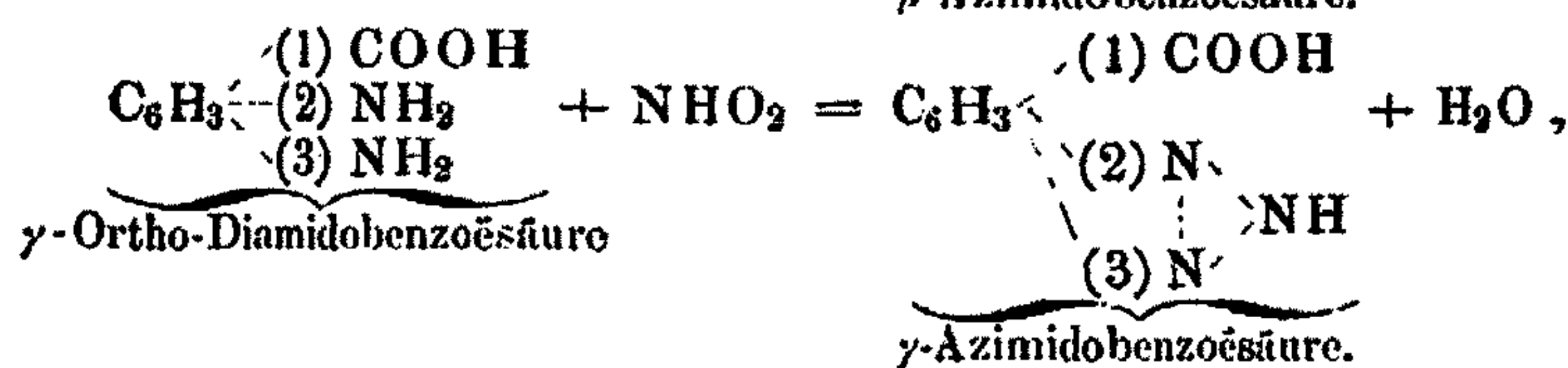
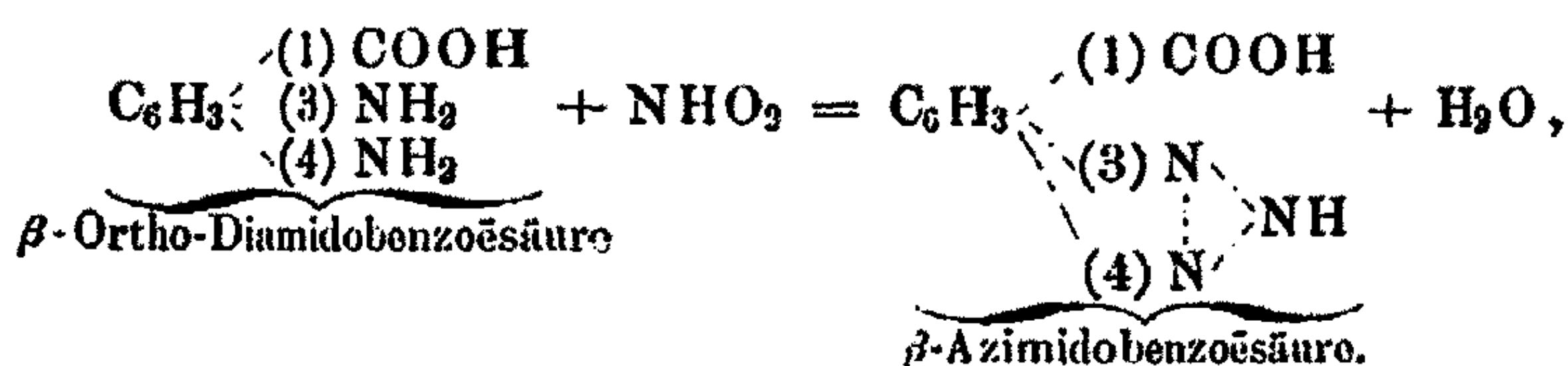
verwandelt. Letztere Verbindung krystallisirt in hellgelben, explosiven Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Ich gedenke auf dieselbe, sowie auch auf einige andere ähnliche Verbindungen, später noch einmal ausführlicher zurückzukommen.

tische Amide und Phenole, mit welchen sie direkt zu Azoverbindungen zusammentritt. So liefert sie z. B. mit *m*-Phenyldiamin eine solche, die in schwarzbraunen, in Wasser unlöslichen, aber sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge leicht löslichen Körnchen krystallisiert, und eine dieser sehr ähnlichen Azoverbindung, die jedoch stärker ausgeprägte, saure Eigenschaften hat, entsteht auch bei ihrer Einwirkung auf eine alkalische Lösung von β -Naphthol. Ich habe weder die eine noch die andere der Analyse unterworfen, doch zweifle ich nicht daran, dass sie im Sinne der bezüglichen Formeln:



constituirt sind.

Ich finde es zweckmässig, die verschiedenen, nunmehr einigermaassen aufgeklärten Reaktionen, welche bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die 4 bekannten Diamidbenzoësäuren stattfinden, hier noch einmal übersichtlich zusammenzustellen.



¹⁾ Aus dieser Verbindung besteht, wie ich mich überzeugt habe, der rothe Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man eine wässrige Lösung der Meta-Diamidbenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt und welcher schon im Jahre 1856 von Voit beobachtet wurde. Ann. Chem. Pharm. 99, 100.

Ganz ebenso verschieden wie die Diamidobenzoësäuren verhalten sich auch die drei isomeren Phenylendiamine der salpetrigen Säure gegenüber. Während nämlich durch diese, wie Ladenburg ¹⁾ bereits gezeigt hat, das *o*-Phenylendiamin in Azimidobenzol:



übergeführt wird, verwandelt sie das *m*-Phenylendiamin in Triamidoazobenzol (sog. Phenylbraun):



und endlich entsteht mittelst derselben aus *p*-Phenylendiamin eine Diazoverbindung, die, wie ich gefunden habe, bezüglich ihrer Constitution der oben beschriebenen Amidodiazobenzoësäure entspricht, und demgemäss als Amidodiazobenzol aufzufassen ist. Allerdings ist zu bemerken, dass es nicht gelingt, dieses Amidodiazobenzol im freien Zustande zu erhalten, jedoch ist dasselbe in seinen Salzen verhältnissmässig sehr beständig.

Um dasselbe aus seiner ursprünglichen Lösung, die sauer reagiren und überschüssige salpetrige Säure enthalten muss, abzuscheiden, bedient man sich am besten seiner in Wasser ganz unlöslichen Gold-doppelverbindung, welche nach der Formel



zusammengesetzt ist und aus welcher sich ohne Schwierigkeit alle seine übrigen Salze darstellen lassen. Was das vor einigen Wochen von Ladenburg erwähnte braune Pulver, von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ anbelangt, welches er beim Zusammenbringen von salpetriger Säure mit Para-Phenylendiamin erhielt, so lässt sich leicht zeigen, dass dieses nur als ein Zersetzungsprodukt des Amidodiazobenzols zu betrachten ist. Ich behalte mir vor, bei einer späteren Gelegenheit genauer auf die letztere Verbindung zurückzukommen. Hier habe ich nur noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Thatsache, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Para-Phenylendiamin eine Diazoverbindung entsteht, auch von Hrn. Caro beobachtet worden ist. In der That hat mich derselbe schon vor zwei Jahren mit einer Reihe von Farbstoffen bekannt gemacht, welche er durch Vereinigung derselben mit verschiedenen Phenölen erhalten hatte.

Ferner hat Herr Caro auch schon damals hervorgehoben, dass die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe identisch seien mit gleich-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 149.

zusammengesetzten Körpern, die er erhielt, indem er *p*-Diazonitrobenzol mit Phenolen combinirte und die so entstandenen Nitro-Azoverbindungen dann der Reduktion mit Schwefelammonium unterwarf. Speciell erwähnte er auch die Verbindung



und er führte an, dass diese sich weiter diazotiren und dann wiederum mit β -Naphtholdisulphosäure verbinden lasse, wobei er denselben schön blauen, aber sehr unbeständigen Farbstoff



erhielt, welcher ganz kürzlich auch von Nietzki¹⁾ erwähnt worden ist.

154. Albert Maassen: Zur Kenntniss der Amidokresole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einiger Zeit hat Wallach gezeigt, dass beim Acetyliren des Metatoluyldiamins die Acetylgruppe in die Parastellung zur Methylgruppe tritt, und dass man durch diese Acetylverbindung hierdurch zu einem neuen Amidokresol vom Schmelzpunkt 159—161° kommt,

welches isomer mit dem aus dem Nitrotoluidin $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{NO}_2 & 2 \\ \text{NH}_2 & 4 \end{matrix}$ ge-

wonnenen $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{NH}_2 & 2 \\ \text{OH} & 4 \end{matrix}$ ist.

Da das letztere nicht gut völlig rein erhalten werden kann und leicht einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt, so schien es angebracht die Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege gewonnenen Amidokresole noch sicherer zu erweisen, und Hr. Prof. Wallach veranlasste mich in Folge dessen folgende Versuche anzustellen.

In der von Wallach beschriebenen Weise wurde aus dem Nitrotoluidin das freie Amidokresol dargestellt, und sein Schmelzpunkt, je nach der Art der Darstellung und Reinigung, zu 136 bis zu 148—150° gefunden. Dies Amidokresol wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Man gelangt dabei je nach der Dauer der Einwirkung zu verschiedenen

¹⁾ Diese Berichte XVII, 344.

Produkten. Kocht man nur sehr kurze Zeit, so erhält man einen beim Erkalten sofort erstarrenden Körper, der in Natronlauge löslich, und nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol constant bei $177 - 178^{\circ}$ schmilzt. Lässt man dagegen das Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden einwirken, so resultirt ein dunkelgelbes Oel, welches in Wasser gegossen selbst nach längerer Zeit nicht krystallinisch wird. Erwärmt man dieses Oel gelinde mit verdünnter Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung und lässt diese Lösung auf Zusatz einer Säure einen krystallinischen Körper ausfallen, der mehrmals aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 178° zeigt und somit identisch mit dem direkt erhaltenen Produkt ist. Die Analyse der Verbindung ergab, dass ein Monoacetylamidokresol vorlag.

	Gefunden	Berechnet
C	65.43	65.45 pCt.
H	6.72	6.6 »

Die Löslichkeit dieses Acetylamidokresols in wässrigem Alkali und seine Ausfällbarkeit aus alkalischer Lösung durch Säuren beweist, dass die Acetgruppe im Amidorest steht. Ein entsprechendes Monoacetamidokresol erhielt Wallach aus dem Metatolylendiamin, dasselbe schmilzt aber bei $224 - 225^{\circ}$. Die beiden Verbindungen sind also isomer.

Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde das bei $224 - 225^{\circ}$ schmelzende Acetamidokresol auch noch durch direktes Acetyliren des bei $159 - 161^{\circ}$ schmelzenden Amidokresols zu gewinnen gesucht. Nach 2—3 stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das erhaltene Oel mit wässrigem Alkali behandelt, dann mit Säure versetzt, und die abgeschiedene krystallinische Verbindung aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei $224 - 225^{\circ}$, und stimmte die Analyse auf Monoacetylamidokresol:

	Gefunden	Berechnet
C	65.27	65.45 pCt.
H	7.06	6.66 »

Wie schon vorher angeführt, resultiren bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freien Amidokresole ölartige Produkte. Bei den Versuchen, aus diesen krystallinische Verbindungen zu gewinnen, zeigte es sich, dass das Oel, welches das Amidokresol aus Nitrotoluidin giebt, nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Am besten gelangt man noch durch öfteres Hinzufügen von Alkohol oder auch wohl durch mehrwöchentliches Stehenlassen über Natronkalk im Vacuum zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren bei

128—129° schmelzen und deren Analyse ergibt, dass ein Diacetyl-
amidokresol vorliegt.

	Gefunden	Berechnet
C	63.57	63.76 pCt.
H	6.51	6.28 »

Aus dem isomeren Amidokresol (Schmp. 159—161°) erhaltenen
Oele konnten Krystalle vom Schmp. 137—138° gewonnen werden
und gab hier die Analyse ebenfalls für Diacetylverbindung stimmende
Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	63.89	63.76 pCt.
H	6.70	6.28 »

Durch Behandlung der so erhaltenen Diacetamidokresole mit
wässrigem Alkali gelangte man wieder zu den entsprechenden Mono-
acetylamidokresolen. —

Um den Schmelzpunkt des Amidokresols aus Nitrotoluidin
sicherer stellen zu können, wurde versucht die Verbindung aus dem
ganz reinen Acetylderivat zurück zu gewinnen. Zu dem Zweck wurde
die bei 178° schmelzende Monoacetverbindung durch viertelstündiges
Kochen mit der zehnfachen Menge 25 procentiger Salzsäure in das
salzsaure Amidokresol verwandelt und aus diesem mit Kaliumbicarbonat
das freie Amidokresol dargestellt. Nach dem Sublimiren schmolz
letzteres constant bei 144.5° und seine Reinheit zeigte sich auch darin,
dass es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt beim Stehen
an der Luft keine Blaufärbung mehr gab.

Durch diese Versuche ist die Richtigkeit der von Wallach ge-
machten Angaben über die Verschiedenheit der Amidokresole aus
Nitrotoluidin aus Acetoluyldiamin erwiesen. Eine neue Bestätigung
haben dieselben auch durch eine soeben veröffentlichte Arbeit von
Nöltzing und Collin erhalten (17, 268), welche aus nitrirtem Ortho-

toluidin ein Amidokresol C_6H_3 $\begin{matrix} \nearrow CH_3 & 1 \\ \vdash OH & 2 \\ \searrow NH_2 & 4 \end{matrix}$ erhielten, das mit dem von

Wallach zuerst erhaltenen identisch ist.

Bonn, den 10. März 1884.

155. Aug. Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblaus und verwandter Farbstoffe.

[Dritte Mittheilung.]

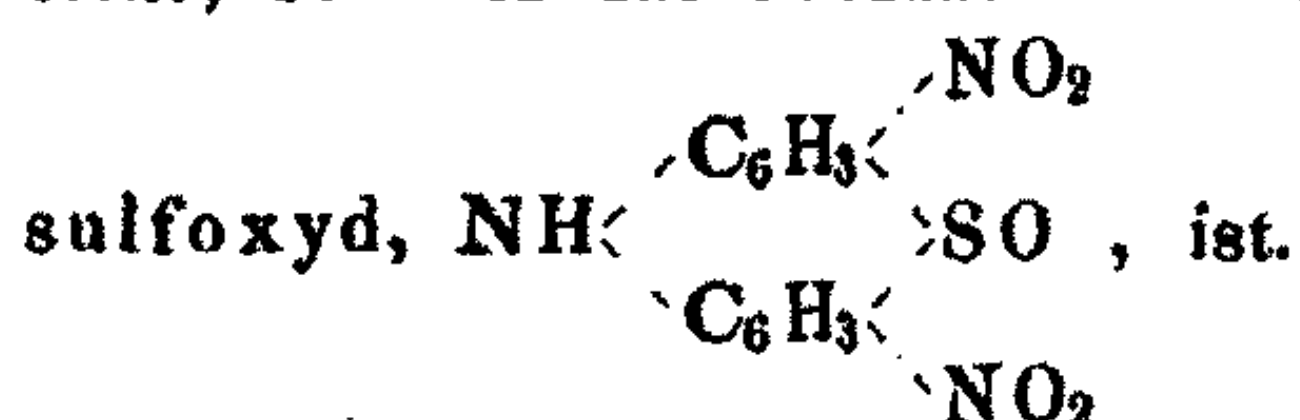
[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. März.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich eine Substanz beschrieben, welche durch Einwirkung von Schwefel auf Diphenylamin entsteht: das Thiodiphenylamin, welches die Zusammensetzung $C_{12}H_9NS$ besitzt. Wie damals angegeben, lagen Anhaltspunkte zur Vermuthung vor, dass diese Verbindung die Muttersubstanz des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus sei, so dass die Leukobase des Lauth'schen Violetts (ich will sie als Lauth'sches Weiss bezeichnen) Diamidodithiodiphenylamin, und das Methylenweiss Tetramethyldiamidodithiodiphenylamin sei.

Die seitdem erhaltenen Resultate — welche wegen des Semester-schlusses schon jetzt hier im Auszuge mitgetheilt sein mögen — zeigen, dass obige Vermuthungen begründet sind. Das Thiodiphenylamin geht durch Einführung zweier Amidogruppen in das Lauth'sche Weiss über, und die analoge Constitution des letzteren und des Methylenblaus hat sich durch Behandlung der beiden Leukobasen mit Jodmethyl nachweisen lassen.

Nitroprodukte des Thiodiphenylamins. Wie bereits angegeben, ist das Thiodiphenylamin sehr leicht nitrirbar. Rauchende Salpetersäure wirkt unter Zischen und lebhafter Erwärmung ein. Die erhaltenen Produkte variiren in ihrer Zusammensetzung je nach der Energie der Einwirkung. Starke Salpetersäure wirkt namentlich in der Art ein, dass zwei Nitrogruppen ins Thiodiphenylamin eintreten. Dabei erfolgt aber interessanter Weise gleichzeitig eine Oxydation des Schwefels der Verbindung, indem aus dem Sulfid ein Sulfoxyd entsteht, so dass das Produkt der Nitrirung Dinitrodiphenylamin-

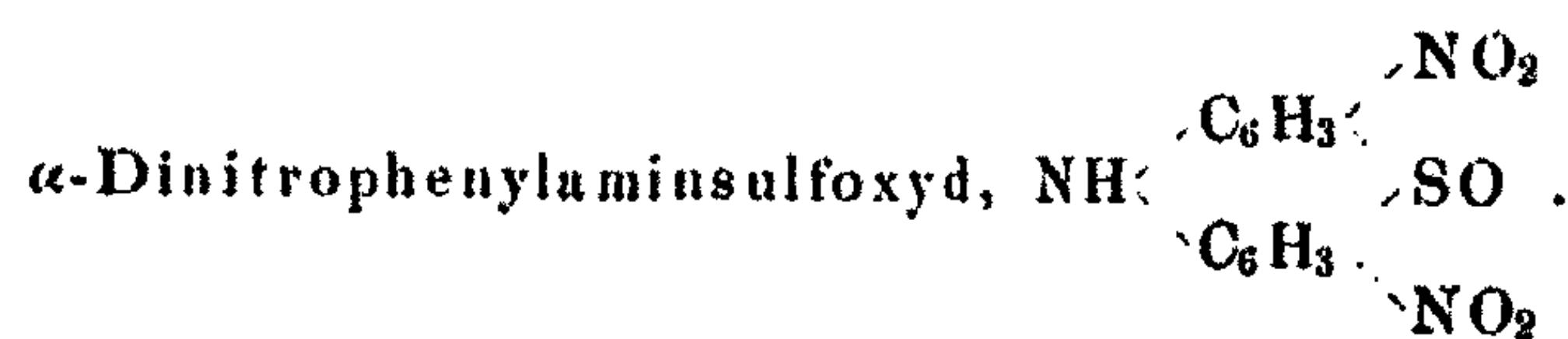


Beim langsamen Eintragen fein gepulverten Thiodiphenylamins in das zwanzigfache Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,44, welches mit Eis oder einem Gemisch von Eis und Salz gekühlt ist, so dass die Temperatur sich nicht über 0 bis 8° erhebt, lösen sich die ersten eingetragenen Theile zu einer gelbrothen Flüssigkeit, sehr

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2896.

bald beginnt indess die Ausscheidung einer gelben, krystallinischen Verbindung.

Nach vollendetem Eintragen und einigem Stehen (über Nacht) ist eine beträchtliche Menge dieser Substanz auskrystallisirt, aber die Mutterlauge enthält noch eine Nitroverbindung gelöst, welche mit der auskrystallisirten isomer ist. Ich werde letztere als α -, erstere als β -Verbindung bezeichnen.



Das abgechiedene Produkt repräsentirt nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser und dann Auskochen mit Alkohol, der es fast völlig ungelöst lässt, ein aus kleinen Kryställchen bestehendes hellgelbes Pulver, das in den meisten üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, z. B. auch in Eisessig, wenig löslich ist. Dagegen löst es sich in heissem Anilin ohne Veränderung und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelbrothen Nadelchen oder kleinen Prismen.

Die Analyse des direkt erhaltenen, mit Alkohol ausgekochten Produktes ergab Zahlen, die zur Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{SO}_5$ stimmen.

	Berechnet		Gefunden		
C	47.22	47.10	47.10	—	— pCt.
H	2.29	2.52	2.77	—	— „
N	13.77	—	—	13.06	13.06 — „
S	10.49	—	—	—	— 10.80 „

Es ist also nicht nur Nitrirung, sondern gleichzeitig Oxydation unter Bildung der SO -Gruppe eingetreten. Diese Thatsache hat insofern nichts Ueberraschendes, als nach den Untersuchungen von Saytzeff¹⁾, Grabowsky²⁾, Beckmann³⁾, Ewerlöw⁴⁾, Blomstrand⁵⁾ u. a. die Einwirkung der Salpetersäure auf Sulfide der Methanreihe in der Regel zunächst zu einem Sulfoxyd (erst bei energischer Behandlung zu einem Sulfon) führt. In der aromatischen Reihe sind entsprechende Verhältnisse nicht bekannt; die von Krafft⁶⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 354; 144, 152.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 349.

³⁾ Journ. pr. Chem. [2] 8, 439.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 716.

⁵⁾ Diese Berichte IV, 717.

⁶⁾ Inauguraldissertation. Bonn, 1874.

durch Nitrierung von Phenylsulfid erhaltene Nitroverbindung, welche bei der Reduktion Thioanilin giebt, ist von Genanntem nicht näher untersucht worden, dürfte aber nach Obigem auch wohl ein Sulfoxyd sein.

Dass diese Nitroverbindung fast rein ist und nur sehr wenig ihres Isomeren enthält, geht aus der (unten folgenden) Untersuchung ihres Reduktionsproduktes hervor.

Zur Erzielung eines reinen Produktes ist es erforderlich, die oben angegebenen Verhältnisse ziemlich genau einzuhalten und einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anzuwenden. Arbeitet man hingegen mit einer rauchenden (specifisches Gewicht 1,5), aber mit dem doppelten Gewicht Eisessig verdünnten Säure, so ist der obigen Verbindung eine schwächer nitrierte Substanz beigemischt, welche sogar vorwiegend entsteht, wenn man in Eisessig mittelst einer Säure von geringer Concentration (20 g Schwefel von 1,4 specifischem Gewicht + 4 g Wasser + 45 g Eisessig) nitriert. Die Analyse der so erhaltenen Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Anilin anscheinend einheitlich erhalten wurde, ergab Zahlen, welche auf ein Gemisch von (2 Theilen) Dinitro- und (7 Theilen) Mononitrodiphenylaminsulfoxyd stimmen.

Die erhaltenen Nitroverbindungen lassen sich in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür leicht in der Hitze zu farblosen Substanzen reduciren, welche durch Eisenchlorid zu intensiv gefärbten Produkten oxydirt werden, welche letztere durch heisses Zinnchlorür aber wieder reducirt werden. Hierdurch ist es möglich, die Anzahl der eingeführten Nitrogruppen zusammen mit dem an Schwefel gebundenen Sauerstoff titrimetrisch zu bestimmen. Das Verfahren soll an anderem Ort eingehender beschrieben werden. Es hat sich gezeigt, dass das α -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd zur Reduktion sieben Moleküle (gefunden 7,11; 7,13 Mol. Das Präparat war aus Anilin umkrystallisirt.) Zinnchlorür erfordert, was der Gleichung:



entspricht. In ähnlicher Weise ist die Zusammensetzung der anderen besprochenen Nitroverbindungen controllirt worden.

Durch das angegebene Reduktionsmittel wird, dem allgemeinen Charakter der Sulfoxyde entsprechend — der Sauerstoff der (SO)-Gruppe wieder abgespalten.

Das Dinitrosulfoxyd löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt.

β -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd. Bei Innthalten der oben gegebenen Nitrierungsvorschrift bleibt in der Mutterlauge eine Verbindung gelöst, welche aus derselben durch Wasser als braungelbe Masse gefällt wird. Sie wurde nach dem Auswaschen ebenfalls mit

Alkohol ausgekocht; der Alkohol nahm einen kleinen Theil dabei auf, und hinterliess die Hauptmenge des Products als schön hellgelbes Pulver. Die Substanz besitzt ebenfalls die Zusammensetzung eines Dinitrosulfoxyds:

	Ber. für $C_{12}H_7N_3SO_5$	Gefunden
C	47.22	47.46 pCt.
H	2.29	2.44 »

Zur Reduction waren erforderlich: 7.17, 6.82, 7.12 Moleküle Zinnchlorür (berechnet 7 Moleküle).

Dass vorliegende Substanz gleicher Zusammensetzung mit der erst beschriebenen nicht identisch ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel hervor: die α -Verbindung geht dabei in das Lauth'sche Violett, die β -Verbindung in einen isomeren violettrothen Farbstoff über (s. u.). Da letzterer nicht mit seinem Isomeren verunreinigt erhalten wird, so kann man schliessen, dass auch die β -Nitroverbindung keine bemerkbaren Mengen des α -Dinitrosulfoxyds enthält.

α -Dinitroacetyldiphenylaminsulfoxyd, -
 $C_{12}H_6(NO_2)_2N(C_2H_5O)SO,$

entsteht durch Nitriren des Acetylthiodiphenylamins mit der $7\frac{1}{2}$ fachen Menge eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen Eisessig und rauchender Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht und scheidet sich als schön hellgelbes aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver ab. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_9N_3SO_6$:

	Berechnet	Gefunden
C	48.40	48.61 pCt.
H	2.59	2.80 »

Die Substanz löst sich schon in ganz verdünnter Kalilauge (1 : 300) mit gelbrother Farbe auf, woraus man auf eine leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe schliessen kann. Sie ist oben als α -Verbindung bezeichnet, weil sie bei der Reduction, wenn nicht ausschliesslich, so doch gewiss der Hauptsache nach in das Lauth'sche Violett übergeht.

Beim Nitriren des Methylthiodiphenylamins sind den obigen analoge Verhältnisse beobachtet worden; hiervon wird in einer späteren Mittheilung die Rede sein.

Alle beschriebenen Nitroverbindungen gehen, wie erwähnt, bei der Reduction mit Zinn (resp. Zinnchlorür) und Salzsäure in die Leukobasen von mehr oder weniger violetten Farbstoffen über. Da diese Leukobasen wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit sich zur Darstellung weniger eignen, so werden die Reduktionsprodukte direkt in die Farbstoffe umgewandelt. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind bis jetzt wesentlich auf die beiden Dinitrosulfoxyde beschränkt geblieben.

Zur Reduktion wurden die Nitroverbindungen mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine (farblose oder nur schwach gefärbte) klare Lösung entstanden war. Alsdann wurde das Zinn durch metallisches Zink niedergeschlagen, die filtrirte Lösung verdünnt und mit Eisenchloridlösung versetzt. Der Farbstoff fiel alsdann als braunviolette flockige Masse aus, welche abfiltrirt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Die Leukobasen bilden mit Chlorzinn und Chlorzink krystallisirende Doppelverbindungen; der erhaltene Niederschlag ist die Chlorzinkdoppelverbindung der salzsauren Farbbase. Zur Eliminirung des Zinks wurde der erhaltene Niederschlag mit überschüssigem Alkali behandelt und die resultirende Farbbase weiter verarbeitet.

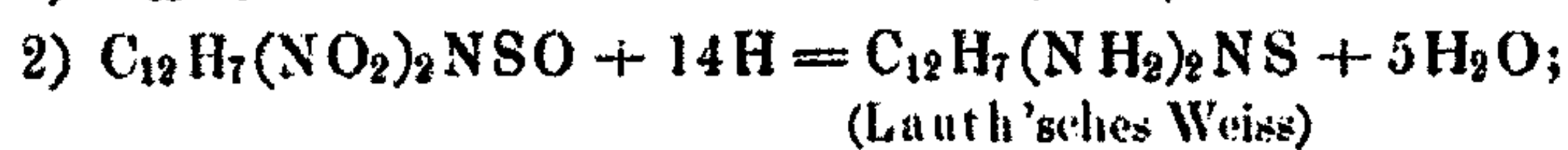
Lauth'sches Violett. Der aus dem α -Dinitrosulfoxyd resultirende Farbstoff hat sich als vollkommen identisch erwiesen mit dem Hauptbestandtheil des aus dem *p*-Phenylendiamin durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid darstellbaren Lauth'schen Violett. Die Uebereinstimmung der Intensität und Nuance der Färbung ist vollständig; beide Farbbasen lösen sich in wenig Salzsäure mit violetter Farbe, welche beim weiteren Zusatz concentrirter Salzsäure in ein schönes, reines Blau übergeht, das auch bei grossem Ueberschuss an Säure nicht verschwindet. Beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst in ein reines Blau, dann bei weiterem Wasserzusatz in Violett übergeht; sie zeigen also ein ganz ähnliches Verhalten wie das Saffranin, und die verschiedenen Färbungen sind wohl auf die Existenz verschiedener Reihen von Salzen zurückzuführen. Reduktionsmittel, z. B. Schwefelammonium, verwandeln, zumal in der Wärme, die Farbbasen (und ihre Salze) in ebenfalls identische Leukobasen, welche aus verdünntem heissem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln oder Blättern krystallisiren, in Wasser wenig, aber auch in Aether sehr wenig mit gelber Farbe löslich sind, und deren Sulfate in Wasser sich schwer lösen. Die alkoholischen Lösungen der Farbbase besitzen bei violetter bis violettblauer Farbe prächtig rothbraune Fluoreszenz; die Farbe der Lösung geht durch Erhitzen derselben mehr in ein Violettroth und selbst Ponceau über. Für die Base des Lauth'schen Violetts ist von Koch¹⁾ die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ aufgestellt worden.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_6S_2$		Gefunden (Koch)	
C	63.44	63.08	62.95 pCt.
H	3.97	4.63	4.69 »
N	18.50		17.94 pCt.
S	14.09		13.75 »

¹⁾ Diese Berichte XII, 2069.

Ber. für $C_{12}H_9N_3SHCl$		Gefunden	
N	15.93	15.70	— pCt.
Cl	13.47	13.60	13.54 >

Die von Koch mitgetheilten Zahlen stehen indess in genügender Uebereinstimmung mit der einfacheren Formel $C_{12}H_9N_3S$, welche sich durch die Synthese des Farbstoffs ergibt. Derselbe entsteht nach folgenden Gleichungen:



Dass in der That die Leukobase des Violetts zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als letzteres, geht aus besonderen Titrirungen mit Zinnchlorür hervor.

Das salzsaure Salz des synthetisch dargestellten Violetts bildet schön grün glitzernde Krystalle von violetterm Strich, und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_9N_3S, HCl$		Gefunden	
C	54.66	54.64	— pCt.
H	3.8	4.33	— >
S	12.14	—	12.26 >

Die beschriebenen Krystalle waren erhalten durch Behandeln der freien Farbbase mit wenig Salzsäure. Der ungelöste Rückstand löste sich in mehr Salzsäure, und beim Erkalten schieden sich längere nadelförmige Krystalle von gleicher Zusammensetzung ab:

Berechnet		Gefunden	
Cl	13.47	13.30	— pCt.
S	12.14	—	12.57 >

Die letzte Mutterlauge dieser Krystalle enthält sehr geringe Mengen eines anderen Farbstoffs, desselben, welcher aus dem β -Dinitrosulfoxyd entsteht. Daraus geht hervor, dass die Trennung der Nitroverbindungen beim Arbeiten nach obiger Vorschrift eine zwar ganz befriedigende, aber nicht absolute ist. Eine noch bessere Trennung herbeizuführen, ist bei der ausserordentlichen Aehnlichkeit der beiden Nitrosulfoxyde nicht gelungen; dagegen sind die aus ihnen resultirenden Farbstoffe leicht zu trennen (s. u.).

Isomeres Violett (β -Violett). Durch Reduktion des β -Dinitrodiphenylaminsulfoxyds und die beschriebene weitere Verarbeitung erhält man einen Farbstoff, welcher eine weit röthere Nuance als das Lauth'sche Violett besitzt, violettroth färbt, und von letzterem z. B.

leicht dadurch zu unterscheiden ist, dass seine Lösung in wenig Salzsäure durch concentrirte Salzsäure nicht blau gefärbt wird, sondern die violettrothe Farbe beibehält. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe (das Isomere grün). Das salzsaure Salz desselben unterscheidet sich ausserdem durch seine beträchtlich leichtere Löslichkeit in Wasser bestimmt von dem Lauth'schen Violett, so dass eine Trennung beider keine Schwierigkeit bietet. Es krystallisirt bei scharfem Eindampfen der Lösung in dunklen Nadeln. Die Analysen ergaben, obschon wegen eines geringen Aschengehalts keine scharfen Zahlen erhalten wurden, die Zusammensetzung $C_{12}H_9N_3S, 2HCl$.

	Berechnet	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3S, HCl$
Cl	23.66	22.83 pCt.	(13.47 pCt.)
S	10.66	10.54 »	(12.14 »)

Aus diesen Zahlen, die noch weiter gestützt werden durch eine vorläufige approximativ stimmende Verbrennung, geht hervor, dass die isomere Farbbase im Unterschiede vom Lauth'schen Violett zweisäurig ist.

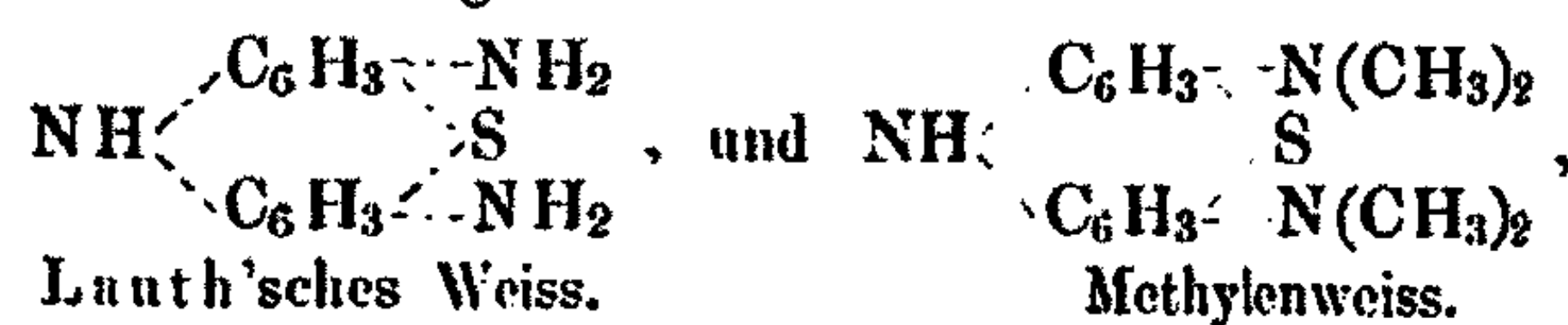
Zu ihrer Charakterisirung sei noch bemerkt, dass sie in Wasser sehr wenig (mit rother Farbe), besser in Alkohol sich löst; dass Benzol sie kalt sehr wenig, heiss etwas mehr mit orangegelber Farbe, Ligroin kalt kaum, heiss wenig, Chloroform kalt wenig, heiss etwas mehr mit orangerother Farbe löst.

Das oben beschriebene schwächer nitrirte Produkt, welches hauptsächlich Mononitrodiphenylaminsulfoxyd enthält, liefert bei der Reduktion einen Farbstoff von rötherer Nuance wie das Lauth'sche Violett.

Auch die Nitirungsprodukte des Methylthiodiphenylamins werden leicht zu farblosen Basen reducirt, welche theilweise mit $SuCl_2$ und mit $ZnCl_2$ farblose, schön krystallisirende Salze geben. Dieselben sind noch nicht genügend untersucht. Die reducirte entzünnte Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

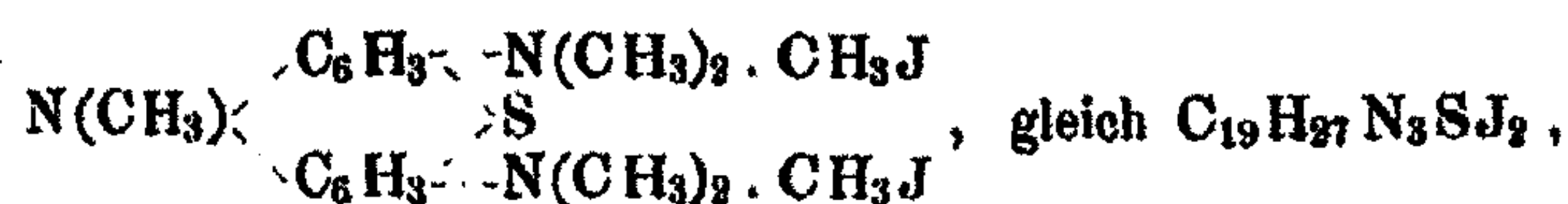
Methylenblau. Meiner schon ausgesprochenen Ansicht gemäss steht das Methylenblau in naher Beziehung zum Lauth'schen Violett und ist als ein Homologes desselben zu betrachten.

Es ist mir gelungen, für diese Anschauung einen experimentellen Beweis zu erbringen. Betrachtet man die aufgestellten Formeln der beiden Leukoverbindungen:

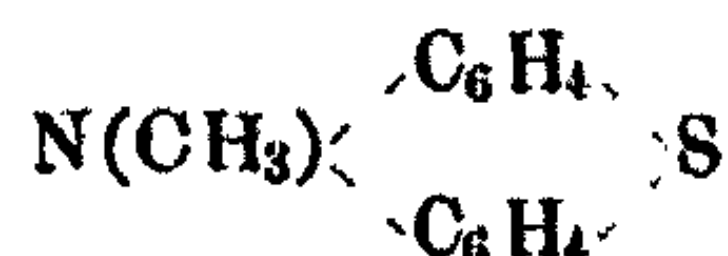


so sieht man, dass zwei derartig constituirte Substanzen bei durch-

greifender Methylierung ein und dasselbe Endprodukt ergeben müssen, nämlich die Substanz



welche man als ein Pentamethyldiamidodithiodiphenylamin-dijodmethylat bezeichnen könnte. Den Eintritt von mehr Methylgruppen kann man nicht erwarten, da, wie besondere Versuche gezeigt haben, das Methylthiodiphenylamin



sich nicht mehr mit Jodmethyl vereinigt, wie denn auch das Phenylsulfid kein Sulfinjodid giebt.

Dass sich Methylenweiss durch Jodmethyl in ein schön krystallisirendes Jodmethylat verwandelt, ist von mir bereits vor Jahresfrist mitgetheilt worden. Ich habe diesem Jodid damals, weil ich dem Methylenweiss noch die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ zuschrieb, die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S} + 2\text{CH}_3\text{J}$, gleich $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{SJ}_2$ zuertheilt, indess stimmen die analytischen Resultate eben so wohl zur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{SJ}_2$:

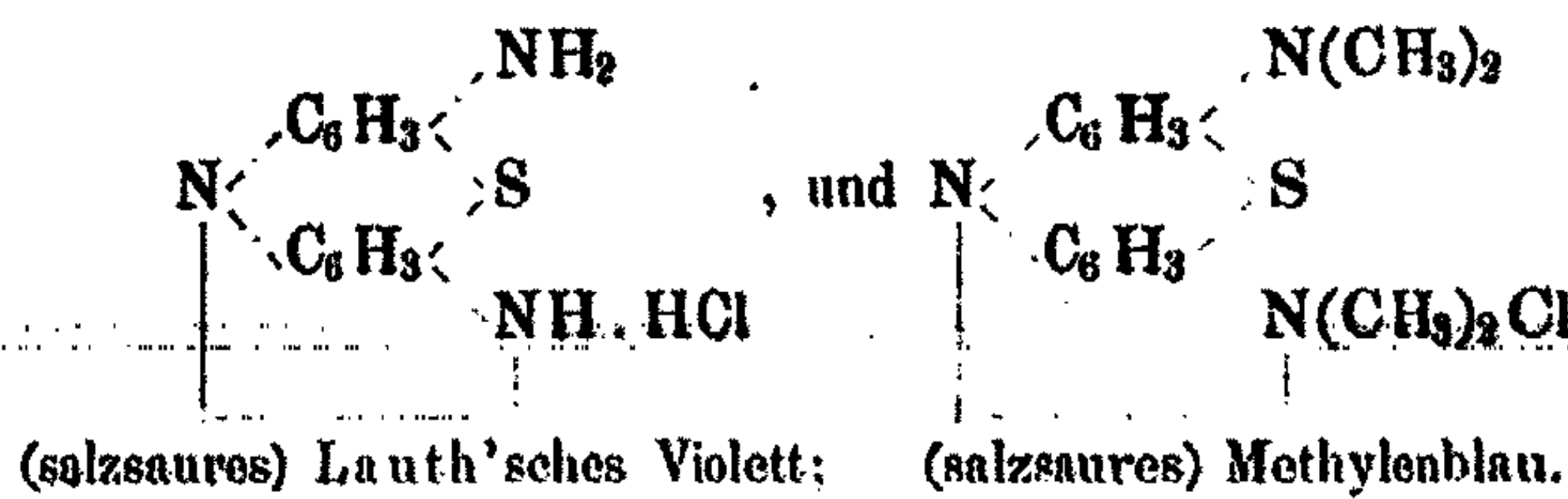
	Berechnet	Gefunden	
C	39.11	39.30	— pCt.
H	4.63	4.90	— „
J	43.57	—	43.27 „

Dasselbe Jodmethylat wird nun, wie die von Hrn. J. Simon ausgeführten Versuche gezeigt haben, in der That erhalten, wenn man das Lauth'sche Weiss mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit auf $90\text{--}100^\circ$ erhitzt (die günstigsten Bedingungen sind noch genauer zu fixiren). Bei richtigem Verlauf der Reaktion stellt der Röhreninhalt eine gelbliche, aus Nadeln bestehende Krystallmasse dar, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser zunächst in (meist gelblich gefärbten) Blättern, später, bei weiterer Reinigung, — genau wie das Jodmethylat aus Methylenweiss, auch in Nadeln — erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem löslich (die Lösung besitzt meist schwach violettrothe Farbe), und wird von Alkohol nur wenig aufgenommen. Das bei etwa 60° getrocknete Produkt ergab folgende analytische Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
C	39.11	39.28	— pCt.
H	4.63	4.63	— „
J	43.57	—	43.54 „

Dies Pentamethyldiamidothioldiphenylamindijodmethylat wird von warmer Natronlauge nicht zersetzt. Ueber die weiteren Eigenschaften soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Die vorliegenden Resultate genügen, in Verbindung mit der früher bereits besprochenen Bildung des Methylenblaus aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin, um die Constitution des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus festzustellen. Für die Leukobasen gelten die früher vermutheten, oben gegebenen Formeln, das Lauth'sche Weiss ist also Diamidothioldiphenylamin, das Methylenweiss Tetramethyldiamidothioldiphenylamin. Die Farbstoffe selbst besitzen daher mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitution:



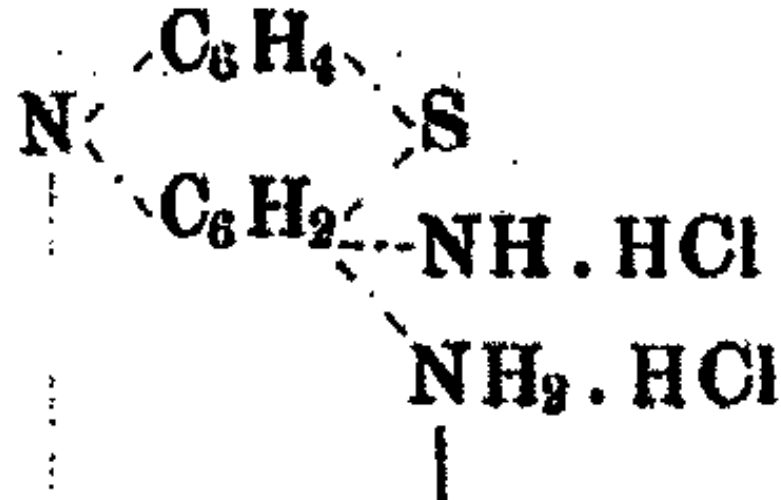
Die Base des Violetts ist daher als eine Ammoniak-, die des Blaus als eine Ammoniumbase aufzufassen. Mit dieser Auffassung stehen die Eigenschaften der Substanzen in erwünschter Uebereinstimmung; so wird das Violett aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt und dann von Aether aufgenommen, während die freie Blaubase nicht in analoger Weise sofort abgeschieden resp. von Aether gelöst wird.

Ihrem chemischen Charakter nach erscheinen nunmehr die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Thiodiphenylamin gewissermassen in der Mitte stehend zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Azofarben; wie bei letzteren scheint in ihnen der Farbstoffcharakter durch die gegenseitige Bindung der Stickstoffatome bedingt zu sein; auch ihre bemerkenswerthe Beständigkeit erklärt sich nach obigen Constitutionsformeln durch den festen Zusammenhang der (sowohl durch Schwefel als durch Stickstoff verbundenen) Benzolreste C_6H_5 .

Bezüglich der Stellung, welche die Stickstoffatome und der Schwefel in diesen Benzolkernen einnehmen, ist durch die Bildung des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus aus *p*-Phenylendiamin resp. *p*-Amidodimethylanilin die Parastellung der beiden Benzolkernen gemeinsamen Stickstoffatoms zu den beiden anderen Stickstoffatomen unzweifelhaft.

Hingegen ist für das isomere Violett zu vermuthen, dass entweder beide Amidogruppen (der Leukobase) an ein und demselben Benzolkern sich befinden, oder, falls sie sich auf beide Benzolreste vertheilen, sie doch nicht beide zu dem dritten Stickstoff in Parastellung sich befinden. Nach ersterer Anschauung, welche auch durch die zwei-

werthige Natur der Farbbase gestützt wird, wäre die Constitution ihres Salzsäuresalzes die folgende:



Mit diesen Darlegungen dürfen wohl die von anderer Seite [Schultz¹⁾, Erlenmeyer und Möhlau²⁾] in Vorschlag gebrachten Formeln des Methylenblaus als erledigt betrachtet werden, wie denn auch Dr. Möhlau sich kürzlich obiger Methylenblauformel bereits angeschlossen hat.

Es bleibt nun die noch immer zweifelhafte Frage zu erledigen, ob man durch Methylierung das Lauth'sche Violett in Methylenblau überführen kann. Auf diesen Punkt gedenke ich in einer demnächstigen Mittheilung näher einzugehen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. H. Sattler, meinem seitherigen Privatassistenten, für seine vielfache unermüdliche Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ G. Schultz, Theerfarben.

²⁾ Diese Berichte XVI.

Berichtigungen:

- Jahrg. XVII, No. 1, S. 113, Z. 11 v. u. lies: »β-Nitronaphthylamin« statt »β-Nitronaphtalid«.
- » » » 1, » 113, » 11 v. u. lies: »C₁₀H₆NH₂NO₂«^{I IV}
statt »C₁₀H₆NH₂NO₂«^{I II}.
- » » » 1, » 113, » 14 v. u. lies: »Constitution« statt »Construktion«.
- » » » 3, » 277, » 17 v. o. lies: »keinen« statt »einen«.
- » » » 3, » 319, » 17 v. o. lies: »Ortho-Diaminen« statt »Diaminen«.
- » » » 3, » 319, » 12 v. u. lies: »Ortho-Phenylendiamin« statt »Phenylendiamin«.
- » » » 3, » 322, » 6 v. u. lies: »Benzil« statt »Benzol«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. März 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Referate.

	Seite	Seite	
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
André, G., Ueber die Bildungswärme der Oxybromüre des Quecksilbers	154	Walter, Joh., Apparate für chemische Laboratorien	159
Berthelot, Zersetzung des Kaliumauflüts durch Glühen	162	Weber, R., Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer	168
— und Guntz, Ueber das Gleichgewicht zwischen Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff	158	Zabudsky, G., Ueber das Kieselsäurehydrat aus Gusseisen	162
— und Vielle, Untersuchungen über die detonirenden Gasgemische	154	Organische Chemie.	
—, Explosive Gasmischungen. Berechnung der Temperaturen und der specifischen Wärmen	154	Alexejow, P., Ueber die Azocuminsäure und deren Derivate	171
—, Relative Geschwindigkeit der Verbrennung explosiver Gasgemische	154	—, Ueber die Struktur des Indigoblau	172
Brush, G. J. und Penfield, S. L., Ueber die Identität von Scovillit und Rhabdophan	168	Dott, D. B., Narcotin und seine Derivate	178
Divers, Eduard und Tamemasa Haga, Ueber Hyponitrite	161	de Forcrand, R., Darstellung des Glyoxala	168
Godefroy, L., Notiz über einen Vacuumregulator für fraktionirte Destillationen	159	Franchimont, A. P. N., Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosture und Amide	167
Guntz, Bildungswärme des Chlors und der Oxychlorüre des Antimons	158	Gerrard, A. W., Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften einer krystallinischen Substanz aus Jambosawurzel	174
Huskisson, P. L., Die Krystallisation der Phosphorsäure	161	Griffith, A. B., Ueber das Vorkommen des Phenols im Stamm, Blättern und Zapfen von Pinus sylvestris	171
Kanonnikow, J., Ueber die Wechselbeziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen	167	Gustavson, G., Die Einwirkung des Aluminiumbromids auf Aethylen und die Bromüre gesättigter Alkohole	168
Krouchkoll, M., Ueber die Amalgamation des Platins, Aluminiums und Eisens	162	Johnson, G. Stillingfleet, Eine zweckmäßige Abänderung der McLeod'schen Darstellungswiese des Acetylenkupfers	167
Mendelejew, D., Ueber das Verhältniss der Dichte von Salzlösungen zu den Molekulargewichten der gelösten Salze	155	Jorisson, A., Das Amygdalin und die Keimung	171
—, Notiz zur Frage über die Lösungen	157	Kissel, J., Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreiche	166
Mills, Edmund J., Ueber Schmelzpunkt und Siedepunkt in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung	159	Lippmann, Edmund O. von, Ueber das Vorkommen von Glutaminsäure in der Melasse	171
Ostwald W., Chemische Affinitätsbestimmungen: VI. Die Löslichkeit des Weinstein in verdünnten Säuren. VII. Die Löslichkeit der Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium in Säuren	158	Michailow, W., Zur Frage über die Darstellung reinen Albumins	175
Ramsay, William und Young, Sidney, Die Zersetzung des Ammoniaks in höherer Temperatur	160	Ost, H., Die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure	169
Schischkow, L., Betrachtungen über die Bedeutung der Lösungen	154	O'Sullivan, C., Ueber die Zusammensetzung und die Zeretzungsprodukte der Arabinsäure	170
Staciewicz, T., Ueber das specifische Gewicht des Wasserstoffs	159	Sachse, Robert, Einige Bemerkungen über das Chlorophyll	174
		—, Ueber einen neuen Farbstoff aus Chlorophyll	175
		Schunck, Edward, Ueber die Constitution des Chlorophylls	174
		Valenta, E., Ueber den Samen der <i>Bassia longifolia</i> Linn. und das in demselben enthaltene Fett	178

Seite	Seite
Physiologische Chemie.	
Albertoni, Pietro, Ueber die Wirkung des Cotoins und des Paracotoins	176
Baumann, E. und Schotten, C., Ueber das Ichthyol	176
Düsing, C., Versuche über die Entwicklung des Hühnerembryo bei beschränktem Gaswechsel . .	177
Glaevecke, Ueber subcutane Eiseninjectionen	181
Hammerbacher, F., Zur Physiologie der Oxalsäure	177
—, Ueber die Bildung von Aetherschwefelsäuren	177
Lachowicz, Br. und Nencki, M., Die Anaërobiosefrage	176
Meyer, Hans, Studien über die Alkalescenz des Blutes	179
Minkowsky, O., Ueber Spaltungen im Thierkörper	180
Pellacani, P., Zur Pharmakologie der Camphergruppe	179
Quincke, H., Ueber das Verhalten des Harns nach Gebrauch von Copativabalsam	178
Schroeder, W. v., Untersuchungen über die pharmakologische Gruppe des Morphins	176
Stadelmann, E., Ueber die Ursachen der pathologischen Ammoniakausscheidung beim Diabetes mellitus und des Coma diabeticum	180
Velde, A. van de u. Stokvis, B. J., Experimentelle Beiträge zur Frage der Hippursäurezerlegung im lebenden Organismus	178
Analytische Chemie.	
Atkinson, E. W., Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens . .	183
Barzilowsky, J., Zur Erforschung der kaukasischen Mineralwasser .	183
Blyth, Wynter A., Ein neues Reagens auf Blei	182
Gerrard, A. W., Eine neue Reaktion und Prüfung auf Atropin und die mydriatischen Alkaloïde	184
Haushofer, K., Beiträge zur mikroskopischen Analyse	182
Kershaw, J. B. C., Eine verbesserte Form des Orsat'schen Apparates zur Sauerstoffbestimmung	182
Michailow, W., Zur Frage über die Bestimmung des Chlors im Harn	184
Sauer, A., Die Krakatoa-Aschen des Jahres 1883	184
Thomson, Robert T., Ueber die Anwendung von Lackmus, Rosolsäure, Methyloorange, Phenacetolin und Phenolphthaleïn als Indicatoren	185
Weddell, A., Blauholz als Reagens auf Metalle	185

Bericht über Patente.

Seite	Seite
Adair, A. und Thomlinson, W., Behandlung von Eisenerzen zur Extraction von Schwefel und Phosphor. (Engl. P. 747/1883)	187
Ancel, A. D. und Thiollier, J. M. A., Abscheidung von Metallen aus Erzen. (Engl. P. 942/1883)	187
Clark, John, Reduktion von Metallen aus ihren Erzen. (Engl. P. 875/1883)	187
Mc. Dougall, J. T., Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 995/1883)	190
Engelsing, Hugo, Darstellung von Farbstoffen, Fruchtäthern, Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds aus Nitro- und Amidoanthrachinonen, beziehungsweise deren Sulfosäuren. (D. P. 26482/1883)	189
Griffith, Th., Weisses Pigment. (Engl. P. 750/1883)	188
Levinstein, Ivan, Farbstoffe aus β -Naphtol. (Engl. P. 706/1883)	189
Lombard, Em., Fabrikation von gefülltem Calciumphosphat und Schwefelgewinnung aus Sodarlückstand. (Engl. P. 969/1883)	186
Martin, J. Cowdery, Fabrikation und Trocknen von Bleiweiss. (Engl. P. 864/1883)	188
Mond, Ludwig, Fabrikation von Soda. (Engl. P. 716/1883)	186
Muspratt, Ed. Knowles und Eschelmann, G., Darstellung von Kaliumchlorat unter Anwendung von Magnesia an Stelle von Kalk. (D. P. 26698/1883)	186
Scott, Annie Eliza, Abscheidung von Gold aus Erzen. (Engl. P. 944/1883)	187
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in St. Denis bei Paris, Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf Azofarbstoffe. (D. P. 26642/1882)	188
Wright, Ch. Alder, Herstellung metallischer Lösungen. (Engl. P. 787/1883)	187

Sitzung vom 24. März 1884.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung von dem schmerzlichen Verlust Kenntniss geben zu müssen, welchen die chemische Gesellschaft durch den Tod ihres Ehrenmitgliedes, des Hrn. Quintino Sella in Rom, erlitten hat, den nicht allein die Wissenschaft, sondern das ganze Vaterland des Dahingeschiedenen betraura.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Ferner theilt der Vorsitzende mit, dass am 15. d. M. Professor Zwenger in Marburg gestorben sei, welcher zwar nicht Mitglied der Gesellschaft war, aber den Mitgliedern durch eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden sei, welche er auf dem Gebiete der Pflanzenchemie ausgeführt habe.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Sell verliest ein aus Amerika eingegangenes Schreiben, wonach ein Bronzeabguss der Hrn. A. W. Hofmann bei seinem letzten Aufenthalt in Amerika von dortigen Verehrern überreichten goldenen Medaille der chemischen Gesellschaft eingesandt werden wird.

Auf Anfrage des Hrn. Pinner wird Seitens der Redaktion der Berichte zugesagt, das Register des Jahrgangs 1883 bis Mitte April zur Versendung an die Mitglieder gelangen zu lassen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

G. Neuhoff,	}	Freiburg i./B.;
F. Gildenmeister,		
St. Wyndham,		
E. Wissmann,		
H. Mercklin,		
R. Zech,		
F. Gauhe,		
G. Gropp,		
L. Scherbel,		

P. Springsfeld,
 C. Nicolaysen,
 Fr. Bolzano,
 A. Christ,
 A. Müller,
 M. Ferko,
 P. Mieleke,
 C. Wenzlin,
 P. Mohr,
 R. Mertens,
 K. Mannesmann,
 W. Slesseln,
 Dr. Andreas Fock, Berlin;
 Johann Effront, Zürich;
 Dr. Ernst Täuber, Erlangen;
 Gustav Gissel, Darmstadt;
 Carl Hazura, } Wien;
 Paul Julius, }
 Dr. Josef Mayerhofer, Erlangen;
 Alfred K. Mason, Liverpool;
 Richard Seifert,
 Georg Tauber,
 Ludwig von Eye,
 Albin Jentzsch,
 George Koch,
 Hugo May,
 Wilhelm Nauck,
 Otto Schönherr,
 Alfred Retter,

Freiburg i./B.;

Dresden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

H. Stockbridge aus Amherst [Amerika] z. Z. agric.-chem.
 Labor. in Göttingen (durch B. Tollens und A. Hölzer);
 Charles M. Stuart, High School, Newcastle, Staffordshire
 [England] (durch R. Fittig und L. Wolff);
 H. Alfred Rademacher, 12 Thorncliffe Grove, Oxford
 Road, Manchester (durch H. E. Roscoe und L. Claisen);
 F. A. Whitney, 16 Center Str.,
 Roxburg, Mass., U. S. A. } (durch Ch. R. Sanger
 J. Newton Garratt, 420 Saratoga } und Hy. B. Hill);
 Str., East-Boston, Mass., U. S. A. }
 Konrad Kubierschky, stud. chem., Friedrichsgracht 18 I,
 Berlin C. (durch E. Jacobsen und F. Kalkhoff).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1884. No. 3.
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. VIII, No. 6.
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie, Lfrg. 8.
 1614. Howe, J. Lewis. Ueber die Aethylderivate des Anhydrobenzamidobenzols und über ein Nitril desselben. Inaug.-Diss. Göttingen 1882.
 1615. —. A nitrile of anhydro-benzdiamidobenzene. Sep.-Abdr.
 1616. Kessler, F. Zwei dioptrische Abhandlungen. I. Ueber Achromasie. II. Beiträge zur graphischen Dioptrik. Dresden 1884.
 1617. Kreis, Hans. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fraktionirten Destillation. Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe. Inaug.-Diss. Zürich 1884.
 1618. Κομνηνος, Τηλέμαχος. Η άτομικότης τῶν στοιχείων εἰς τὰς ἐνώσεις τῶν πραγμάτων ἐπὶ ὕλησις. Ἐν Ἀθήναις 1884.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

i. V.

Eug. Sell.

Mittheilungen.

150. V. Merz und K. Gasiowski: Ueber die direkte Ueberführung von Gliedern der Weingeistreihe in Amine.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Werden die charakteristischen Alkohole der aromatischen Reihe, die sogenannten Phenole, mit Ammoniak, am besten in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen, erhitzt, so entstehen bekanntlich primäre bis secundäre Amine.

Das Verhalten der Glieder der Weingeistreihe unter solchen Umständen ist dagegen noch nicht einlässlich studirt worden, und bezwecken nachfolgend mitgetheilte Versuche, zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen.

Isobutylalkohol.

Der benutzte Alkohol, Kahlbaum'sches Präparat, destillirte um 108° beinahe constant über.

Vorläufige Versuche ergaben, dass Isobutylalkohol und Ammoniak nur in Anwesenheit von Chlorzink und erst bei hoher Temperatur, so 260—280°, in ausgiebiger Weise auf einander wirken.

Auf ein Gewichtstheil des Alkohols sind durchweg 2—2.5 Gewichtstheile Chlorzinkammoniak genommen worden, und kamen bei diesem Verhältniss in jedes Versuchsrohr an die 10 g Alkohol.

Zunächst wurde acht Stunden auf die oben angeführte Temperatur erhitzt. Druck in den erkalteten Röhren sehr bedeutend. Beim Oeffnen derselben entwich ein mit stark leuchtender Flamme brennbares Gas — offenbar Butylen.

Die Reaktionsmasse war in den unteren Theilen überwiegend körnig krystallinisch, in den oberen Theilen ausgesprochen nadelig bis fein prismatisch krystallinisch. Darüber befand sich noch eine mehr oder weniger ölige, gelbliche bis bräunliche Flüssigkeit.

Um die Reaktion nach Möglichkeit vollständig zu machen, wurde neue acht Stunden wieder auf 260—280° erhitzt. Auch jetzt zeigte sich Druck, doch meistens weniger als das erste Mal.

Der Röhreninhalt sah noch ungefähr aus wie zuvor, doch hatten sich die öligen Theile dunkler gefärbt und die nadeligen bis prismatischen Bildungen mehr noch entwickelt.

Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse wurde nicht immer ganz gleich verfahren, aber in der Regel wie folgt:

Die Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt, in dem sie sich unter Zurücklassen von ziemlich viel aufschwimmendem Oel löste. Durch überschüssiges Wasser ging beinahe alles Oel in Lösung. Die gesammte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf behandelt. Hierbei destillirte, obschon in nur sehr geringer Menge, ein aufschwimmendes öliges Liquidum von ätherischem Geruch über. Im wässrigen Theile des Destillats befand sich Isobutylalkohol, welcher mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und den richtigen Siedepunkt zeigte.

Der Rückstand bei der Destillation, eine concentrirte, wässrige Lösung, musste, ausser Chlorzink und Salmiak, auch die allenfalls entstandenen Isobutylamine in Form ihrer Salzsäureverbindungen enthalten. Derselbe wurde gekühlt und langsam bis zum grossen Ueberschuss mit Natronlauge versetzt, wobei sich viel bräunlich gefärbtes Oel aufschwimmend abschied. Das Oel ist mit Wasserdampf abdestillirt und in vorgelegter, überschüssiger Salzsäure aufgefangen worden. Natürlich ging auch viel Ammoniak über. Die Destillation haben wir bis zum Verschwinden des letzten Oeltröpfchens und noch erheblich darüber hinaus fortgesetzt. Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess das saure Destillat eine bräunliche Mischung aus körnig krystallinischer Substanz und Blättchen oder Schüppchen. Diese Mischung wurde, um den Salmiak zu beseitigen, mit absolutem Alkohol erwärmt, alsdann der rückständige Salmiak unter Nachwaschen abfiltrirt, wobei er sich vollständig entfärbte. Der alkoholische Auszug hinterliess, abdestillirt, eine braun gefärbte, blättrig krystallinische Masse, welche durch nochmaliges Lösen in absolutem Weingeist von etwas ausgeschiedenem Salmiak weiter gereinigt und hierbei von grossblättriger Beschaffenheit erhalten wurde.

Wir setzten nun zur gut gekühlten Salzsäureverbindung langsam und bis zum Ueberschuss ganz concentrirte Kalilauge. Das durch diese abgeschiedene, ziemlich dunkle, aufschwimmende Oel wurde im Scheidetrichter gesondert, anhaltend mit festem Actzkali digerirt, so vollständig entwässert, schliesslich destillirt.

Beinahe ein Drittel des Oels siedete von 60 bis 80°; von da bis 110° ging wenig über, aber wieder sehr viel von 110 bis 150°; was noch zurückblieb, eine nicht mehr bedeutende Menge, destillirte bis 195°, und zwar namentlich von 170° an.

Da das primäre, secundäre und tertiäre Isobutylamin bei 65, 137 und 185° kochen soll, so liess das oben angeführte Siedepunktintervall auf die Gegenwart sämmtlicher drei Amine schliessen.

Zweifellos war ein primäres Amin zugegen. Dieses bewies die mit noch roher Base nach A. W. Hofmann versuchte und in betäubender Weise eingetretene Pseudocyanürreaktion, dann die Senfölkreaktion.

Um speciell auf primäres Isobutylamin zu prüfen, wurde der zwischen 60—80° aufgefangene Theil der Amine neuerdings und wiederholt fraktionirt destillirt und so endlich Base erhalten, welche von 60—65° übergang.

Wir lösten diese Fraktion in Salzsäure und setzten Platinchlorid dazu. Durch dieses entstand ein dichter, deutlich schuppig bis blättrig krystallinischer, goldgelber Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten theils in einzelnen verflachten Prismen, theils auch, in Folge der Aneinanderlagerung solcher Prismen, in Blättern bis Tafeln anschoss.

Aehnliche Krystalle lieferten die verschiedenen Mutterlauge.

Der Platingehalt der Hauptkrystallisation sprach unverkennbar für die Gegenwart des Platin-Isobutylammoniumdoppelsalzes:



	Berechnet	Gefunden
Platin	35.00	34.62 pCt.

Doch machte der etwas zu niedrige Platinbefund wahrscheinlich, dass die analysirte Verbindung noch nicht ganz rein sei, bezw. geringe Mengen der wenig löslichen Platindoppelsalze des sekundären und tertiären Isobutylamins enthalten dürfte.

Und in der That brachte die Untersuchung der Mutterlaugekrystallisation ein besseres Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Platin	35.00	34.88 pCt.

Also war sicher primäres Isobutylamin entstanden.

Um auf das sekundäre Amin zu prüfen und es rein zu erhalten, wurde nach Ladenburg ¹⁾ verfahren.

Wir setzten zur schwach salzsauren Lösung der von 110—170° aufgefangenen rohen Base eine Lösung von nahezu reinem Natriumnitrit. Dadurch entstand, ausser etwas öligter Substanz, ein förmlicher Krystallbrei, der aber beim Erwärmen vollständig in Oel überging. Das von der wässrigen Flüssigkeit getrennte, dann gut getrocknete Oel, offenbar Nitrosodiisobutylamin, destillierte vollständig von 212 bis 218°.

Aus der Nitrosoverbindung ist durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser u. s. w. nach bekanntem Verfahren, die Diisobutylbase dargestellt worden, aber sie siedete noch ziemlich unregelmässig, wurde daher, unter abermaliger intermediärer Gewinnung ihres Nitrosoderivats, weiter gereinigt.

Das so erlangte Präparat destillierte von 135—137° und zwar der Hauptmenge nach constant bei 137°. Ladenburg fand den Siedepunkt des Diisobutylamins gleichfalls bei 135—137°.

Auch bestätigte die Untersuchung des Golddoppelsalzes unserer Base ihre Identität mit dem sekundären Isobutylamin.

Zur salzsauren Lösung der Base gefügtes Goldchlorid veranlasste einen schweren, goldgelben, nur wenig deutlich blättrig krystallinischen Niederschlag, welcher sich in vielem warmem Wasser löste und daraus beim Erkalten in Blättchen bis Täfelchen wieder anschoss.

Der Goldgehalt des bei 100—110° getrockneten Präparats entsprach demjenigen der Verbindung:



	Berechnet	Gefunden
Gold	42.00	41.96 pCt.

War gleichfalls tertiäres Isobutylamin entstanden, so musste es einerseits den Hauptbestandtheil des rohen Amins vom höchsten Siedepunkt ausmachen, andererseits bei der Abscheidung der sekundären Base in Form ihrer Nitrosoverbindung in Lösung geblieben sein, weshalb das aus dieser Lösung durch Lauge gefüllte Amin mit dem hochsiedenden Oel vereinigt wurde.

Charakteristisch für die tertiären Amine, auch speciell die Trialkylamine, sind, nach E. Fischer ²⁾, ihre nur wenig löslichen Ferrocyanüre, welche zur Reingewinnung solcher Basen sich vorzüglich eignen.

Das eben zuvor angeführte rohe Amin wurde in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium versetzt. Augenblicklich erschien ein weisser,

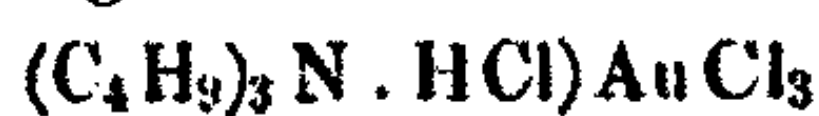
¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XII, 949.

²⁾ Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 185.

flockiger Niederschlag, welcher, ausgewaschen, dann mit Lauge digerirt, ein aufschwimmendes Oel lieferte, das gegen 185° siedete. Ladenburg giebt den Siedepunkt des Triisobutylamins zwischen 180 und 186° an.

Dass die Oelbase das tertiäre Amin war, bewies ferner die Untersuchung ihres Golddoppelsalzes. Dieses Salz fiel beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid nieder als eine dichte, scheinbar amorphe Substanz, welche von warmem Alkohol gelöst und beim Erkalten pulverig bis körnig krystallinisch wieder abgesetzt wurde.

Wie die Analyse zeigte, war die erwartete Verbindung:



erhalten worden.

	Berechnet	Gefunden
Gold	37.49	37.60 pCt.

Also entstehen bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Isobutylalkohol neben einander das primäre, sekundäre und tertiäre Isobutylamin.

Nicht undenkbar war die Bildung einer Isobutylammoniumverbindung.

Um auf eine solche Verbindung zu prüfen, wurde die Reaktionsmasse von Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak im Kolben, nachdem die drei Isobutylamine mit Natronlauge abdestillirt worden waren, zur Trockne gebracht, dann im Oelbade bis über 300° erhitzt. Doch trat ein basischer Körper (tertiäres Isobutylamin aus Tetraisobutylammoniumhydroxyd) nicht auf.

Die Ausbeute an Isobutylaminen war eine recht erhebliche. Sie betrug in zwei Fällen auf je 100 g Isobutylalkohol gegen 50 g, in einem dritten Falle auf 40 g des Alkohols sogar 30 g, also die Hälfte bis drei Viertel des angewandten Alkohols.

Wie bei der fraktionirten Destillation der Rohbasen zu ersehen war, entstehen das primäre und sekundäre Isobutylamin sehr überwiegend, obschon nicht immer in demselben Verhältniss; das tertiäre Amin trat nur untergeordnet auf, etwa zu 10 pCt. vom Gesamtgewicht der Isobutylbasen.

Bei 200—220° wirkten Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak nur wenig auf einander ein. Gewichtsverhältnisse der beiden Stoffe wie früher. Im Ganzen wurde 16 Stunden erhitzt. Druck beim Öffnen der Versuchsröhren gering. Die Röhren enthielten in reichlicher Menge eine gelbliche, noch leicht bewegliche Flüssigkeit, ausserdem feste Substanz von ähnlicher Beschaffenheit wie nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur.

Die genau so, wie früher beschrieben, ausgeführte Verarbeitung der Reaktionsmasse ergab viel unveränderten Isobutylalkohol, aber salzsaure Isobutylamine in nicht bedeutender Menge. Blätterig krystallinisches Salz. Primäres Amin war zugegen. Intensive Pseudocyanürreaktion. — Durch concentrirte Kalilauge wurde eine ölige Base aufschwimmend abgeschieden, deren Menge jedoch zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

Wie dieser Versuch zeigte, ist unbedingt nothwendig, die Mischung von Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak, was ja sonst auch immer geschah, noch erheblich über 200° hinaus zu erhitzen.

Durch Chlorecalciumammoniak wird der Isobutylalkohol selbst beim anhaltenden Erhitzen (16 Stunden) auf 280° nur wenig verändert. Starkwandige Röhren erforderlich. Wohl sicher ist bei der obigen hohen Temperatur der allergrösste Theil des Chlorecalciumammoniaks dissociirt. Druck in den vollständig erkalteten Röhren nicht bedeutend. Verarbeitung des Röhreninhalts wie bei den Versuchen mit dem Chlorzinkammoniak. Dabei wurde viel unveränderter Isobutylalkohol und nur sehr wenig organische Salzsäureverbindung erhalten. Diese lieferte die Pseudocyanürreaktion. Also war primäres Amin zugegen.

An Wirksamkeit dem Isobutylalkohol gegenüber, steht das Chlorzinkammoniak weit über der analogen Chlorecalciumverbindung und kann nicht durch diese ersetzt werden.

Weith¹⁾ theilt mit, das Holzgeist und Salmiak bei 280° sehr ausgiebig, aber letzterer und Weingeist in nur geringem Betrage auf einander wirken, wobei alkylirte Ammoniumsalze entstehen.

Wir haben ferner im Anschluss an die Versuche über die Reaktionen des Isobutylalkohols mit Chlorzink- und Chlorecalciumammoniak auch sein Verhalten zu Salmiak bei hoher Temperatur untersucht.

Isobutylalkohol (im Ueberschuss) und Salmiak wurden 16 Stunden auf 270—280° erhitzt. Druck in den erkalteten Röhren fast null. Der unveränderte Alkohol wurde mit salzsäurehaltigem Wasser abdestillirt, der Verdampfungsrückstand unter Ausziehen mit absolutem Weingeist u. s. w. nach bekanntem Verfahren auf salzsaures Isobutylamin verarbeitet, aber die Ausbeute war unbedeutend. Sie bestand aus sehr geringen Mengen einer blättrig krystallinischen, zerfliesslichen Substanz. Diese gab die Pseudocyanürreaktion.

Also verhält sich der Isobutylalkohol zu Salmiak nicht nach der Art des Holzgeistes, sondern des Weingeistes.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 458.

Noch mag erwähnt sein, dass auch völlig constant (107—108°) siedender Isobutylalkohol nach dem Erhitzen mit Salmiak sehr unregelmässig von 95—107° übergang. Worauf diese Depression des Siedepunktes beruht, ist nicht ermittelt worden.

Normaler Octylalkohol.

Angewandt Alkohol, welcher innerhalb ein paar Grade, in der Hauptsache jedoch bei 188° (uncorr.) destillirte.

Der Octylalkohol wurde mit Chlorzinkammoniak im Verhältniss von einem zu etwas mehr als zwei Molekülen oder von 10 : 17 Gewichtstheilen zunächst 8, dann weitere 8 Stunden auf 280° erhitzt.

Druck beim Oeffnen der Röhren schwach.

Reaktionsmasse theils eine weisse, scheinbar amorphe, theils eine lichtgrauweisse, körnig krystallinische und mit Nadeln untermischte Substanz; darüber gelagert nach dem ersten Erhitzen eine gelbliche, nach dem zweiten in verringerter Menge eine bräunliche Flüssigkeit.

Der Röhreninhalt löste sich in verdünnter, warmer Salzsäure unter Zurückbleiben von sehr viel aufschwimmendem, dunklem Oel, welches, um den noch unveränderten Alkohol wegzuschaffen, mit Wasserdampf behandelt wurde. Auch ging hierbei, und zwar in ziemlicher Menge, ein farbloses Oel über, welches unter Anwendung von Aether isolirt, hierauf für sich destillirt wurde.

Bis 180° versiedete nur wenig, von da an bis 190° die Hauptmenge — offenbar im Wesentlichen Octylalkohol.

Das überwiegend meiste Oel war bei der Behandlung mit Wasserdampf im Rückstand geblieben, und bildeten sich in demselben nach dem Erkalten allmählich einige feste Theile. Wir trennten das Oel im Scheidetrichter von der darunter befindlichen sauren Flüssigkeit, setzten dann zu dieser überschüssige Natronlauge. Durch die Lauge wurde, obschon in nur geringer Menge, eine ölige Base aufschwimmend abgeschieden. Die Base verflüchtigte sich leicht beim Kochen mit Wasser, begleitet natürlich von vielem Ammoniak; sie wurde in Salzsäure aufgefangen, vom Salmiak durch absoluten Weingeist getrennt, überhaupt nicht anders verarbeitet, wie für die Isobutylamine angegeben worden ist, und zuletzt aus ihrer Salzsäureverbindung, einem weissen, körnig krystallisirenden Salz, durch concentrirte Lauge wieder abgeschieden.

Das so erhaltene, noch sorgfältig gesonderte und mit Aetzkali getrocknete, basische Oel ging von 175—180° farblos über. Da Anilin unter genau gleichen Umständen bei 175—177° (normal 182°) destillirte, so ist obige Siedepunktangabe auf 182—187° abzuändern.

Das Octylamin aus Nitrooctan siedet nach Eichler¹⁾ bei 185 bis 187°.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1885.

Das unsere Base Monoctylamin war, bestätigte die Untersuchung ihres Platindoppelsalzes.

Diese Verbindung schied sich beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid ab als ein hellröthlich gelber, scheinbar amorpher Körper, welcher sich in warmem Weingeist löste und daraus beim Erkalten in glänzenden, gelben Krystallblättchen anschoss. Bei 100—110° getrocknet, stachen die Krystalle ins Röthliche.

Der Platiningehalt von zwei verschiedenen Präparaten sprach für die Formel $(C_8H_{17} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Platin	29.13	28.90	28.99 pCt.

Das im Scheidetrichter von der salzsauren Lösung des primären Amins getrennte Oel (s. o.) wurde tüchtig mit Lauge geschüttelt, wobei eine breiartige, scheinbar körnige Substanz enthaltende Masse sich bildete, welche mit Aether ausgezogen und von diesem durch Abdestillation befreit wurde.

Der zunächst ölige Rückstand begann gegen 150° zu sieden; aber unter 300° ging nur wenig, von da an bis 385° nahezu Alles über, so dass blos etwas syrupöse Substanz zurückblieb.

Neuerdings destillirt, siedete die unter 300° aufgefangene Substanz grossentheils von 160—180°; sie gab mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge die Pseudocyanürreaktion: auch krystallisirte ihr Platindoppelsalz nicht anders wie dasjenige des primären Octylamins, so dass ohne Zweifel diese Base vorlag. Zur vollständigen Reinigung und einer quantitativen Bestimmung reichte die Menge nicht aus.

Das oberhalb 300° kochende Oel (s. o.) wurde in zwei Abtheilungen von 300—340°, ferner 340—385° aufgefangen. Erstere Fraktion, ein farbloses Liquidum, erstarrte allmählich, doch nur partiell, während die zweite, etwas gelbliche Fraktion dauernd ölig blieb.

Wie nähere Untersuchung zeigte, bestand das gelbliche Oel in der Hauptsache aus tertiärem, die farblose Verbindung aus sekundärem Octylamin.

Das rohe

Diocylamin

versiedete bei abgestufter Destillation zu einem erheblichen Theil von 300—310°, in einer etwas geringeren Fraktion von 310—320°, von da an bis 340° ging eine kleinere, von 340—350° eine kleine Menge über.

Die Fraktion von 310—320°, und mehr noch diejenige von 300 bis 310° schied sehr bald farblose Nadeln aus und zuletzt schienen beide erstarrt zu sein, doch kam zwischen den Krystallen noch viel Oel vor.

Aus den Destillaten oberhalb 330° schossen gleichfalls Nadeln an, allerdings verzögert und in geringerem Betrage.

Die Fraktion bis etwa 330° krystallisierte schon bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen die Fraktionen von 330—340° nur im Eiskasten.

Auch das bei der abgestuften Destillation des rohen Trioctylamins (siehe später) von 340—350° übergegangene Oel setzte bei 0° einige Nadeln ab.

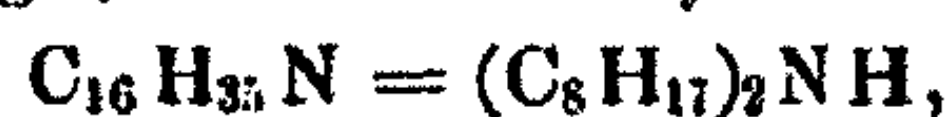
Unter diesen Umständen wurden alle Destillate von 300—350° eingeschmolzen, vereinigt und über Nacht in Eis gestellt. Dabei ergab sich eine schön nadlig erstarrte Masse. Sie wurde, um reichlich vorhandene, ölige Theile zu entfernen, auf Filtrirpapier gelegt — stets im Eisschrank — und das Papier zeitweise und so oft erneuert, als es noch erhebliche Oelflecken annahm. Hierauf sind die Krystalle zwischen Filtrirpapier scharf abgepresst, dann zerrieben, wieder abgepresst worden u. s. w., bis sie zuletzt an frisches Papier auch nicht die geringste Oelspur mehr abgaben.

Das vom Papier aufgesogene Oel wurde unter Benutzung von Aether wieder gewonnen und die recht erhebliche Menge neuerdings fraktionirt destillirt. Abermals ergaben sich Theile, welche eine feste, nadlig krystallinische Substanz absetzten und ist diese wie oben beschrieben gereinigt, hierauf mit der schon früher erhaltenen Verbindung vereinigt worden.

Das gesammte Präparat siedete von 294—297°, während β -Naphtol unter genau gleichen Umständen bei 284 statt 286°, wie normal, überging, so dass der wahre Siedepunkt der neuen Verbindung nahezu 297—298° sein dürfte.

Die destillirte Verbindung erstarrte bald zu einer weissen, dichten, krystallinischen Masse.

Ihre Analyse zeigte, dass das Dioctylamin:



erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	79.66	78.89	79.25 pCt.
Wasserstoff	14.53	14.65	14.67 >

Die Dampfdichte der Octylverbindung ist, nach V. Meyer, im Phenanthrendampf ermittelt worden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	8.33	8.27 pCt.

Das Dioctylamin schmilzt bei 36.5°. Sein Siedepunkt ist bereits angeführt worden. In Wasser ist das Dioctylamin so zu sagen unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Charakteristisch für das Dioctylamin ist sein ausgesprochener, völlig an Talg erinnernder Geruch.

Wird das Amin unter Wasser geschmolzen, hierauf mit Salzsäure versetzt und geschüttelt, so entsteht eine feste, blättrig krystallinische Substanz. Diese Verbindung, also ein Salzsäuresalz, löste sich kaum in Wasser, auch wenig in Aether, aber leicht in Weingeist und wurde sie von dieser Lösung beim langsamen Abdunsten auf dem Wasserbade in farblosen Blättern zurückgelassen.

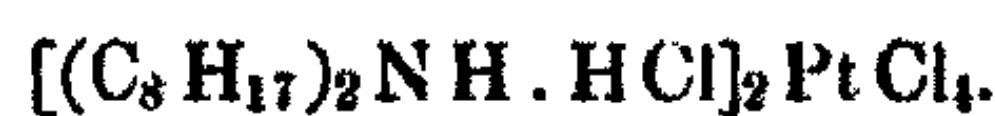
Der Chlorgehalt des bei 110° getrockneten Präparates stimmte für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Chlor	12.79	12.47 pCt.

Die Lösung des Dioctylamins in salzsäurehaltigem Weingeist erfährt, wenn einigermaßen verdünnt, durch Platinchlorid keine Fällung; aber bei stärkerer Concentration krystallisirten massenhaft hellgelbe Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist gereinigt, übrigens hierbei in unveränderter Beschaffenheit erhalten wurden. In reinem Wasser war die Verbindung so gut wie nicht löslich. Bei 110° getrocknet, erlangte sie einen ziemlich starken Stich in's Orangefarbene.

Der Platininghalt des getrockneten Präparates war gemäss demjenigen nach der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Platin	21.81	21.42 21.48 pCt.

Die oberhalb 340° siedenden Theile der rohen Amine, in der Hauptsache

Trioctylamin,

wurden gleichfalls abgestuft destillirt. Eine kleine Menge, welche in der Kälte Nadeln absetzte (s. beim sekundären Amin), ging bei 340 bis 350° über; mehr Oel folgte von 350—360°, aber die Hauptmenge destillirte von 360—370°. Der ziemlich geringe Rückstand versiedete beinahe vollständig bis 380°, nur für die letzten Reste stieg der Kochpunkt bis 390°.

Durch erneuerte abgestufte Destillation nahm die Menge des zwischen 360—370° übergegangenen Oels noch zu und befindet sich offenbar ungefähr bei dieser Temperatur der Siedepunkt des Trioctylamins. Durchaus einheitlich kochende Substanz war, wenigstens mit den zu Gebote stehenden Mengen, nicht zu erzielen.

Die Analysen des tertiären Amins machten zunächst wegen dessen Hygroskopicität Schwierigkeiten und muss man daher frisch destillirte,

sowie unter Verschluss abgewogene Base anwenden. Ihre Verbrennung lieferte dann für die Formel:



sprechende Werthe.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	81.59	82.11	81.43	81.56 pCt.
Wasserstoff	14.44	14.10	14.17	14.05 »

Der Versuch, die Dampfdichte des Trioctylamins bei 420 bis 430° zu ermitteln, brachte ein ganz unverhältnissmässig grosses Gasvolumen, offenbar in Folge einer tiefgreifenden Zersetzung.

Das wie oben erwähnt dargestellte Trioctylamin bildet ein nahezu farbloses Oel, welches sich in Aether, auch in absolutem Alkohol reichlich, aber in gewöhnlichem Weingeist selbst beim Erhitzen nur spärlich löst und überdies beim Erkalten grösstentheils wieder abgesetzt wird.

Auf Grund dieses Verhaltens wurde das tertiäre Amin bei späteren Versuchen durch wiederholtes Ausziehen mit Weingeist weiter gereinigt.

Das so behandelte Amin siedete nahezu constant bei 365 bis 367° (Siedepunkt des Quecksilbers unter gleichen Umständen 357°), roch schwach aber angenehm ätherisch und liess sich ein an Talg erinnernder Geruch nicht mehr sicher wahrnehmen, während er vor der Extraktion mit Weingeist (offenbar wegen etwas eingemischtem sekundären Amin) sehr deutlich gewesen war.

Uebrigens erstarrte nun das tertiäre Amin, obschon nur langsam, zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Löslichkeitsverhältnisse schienen sich nicht geändert zu haben.

Mit Säure giebt das tertiäre Amin, wenigstens in manchen Fällen, ölige Salze. Derartige Beschaffenheit hatte zwar nur zunächst auch das Platindoppelsalz.

Wird zur weingeistig ätherischen Lösung der Base Salzsäure, dann Platinchlorid gesetzt, so erfolgt bei etwelcher Verdünnung kein Niederschlag, aber beim Eindunsten setzt die Lösung ein bräunliches Oel ab, welches mit Wasser, in dem es sich nicht löst, gewaschen, schliesslich bei 110° getrocknet wurde und nach dem Erkalten eine klebrige Masse bildete.

Der Metallgehalt verschiedener Präparate stimmte auf denjenigen der Verbindung:



	Berechnet		Gefunden	
Platin	17.43	17.19	17.63	17.67 pCt.

Die Ausbeute an Octylbasen war stets sehr bedeutend, zwei Drittel und mehr vom Gewicht des angewandten Alkohols.

Derart lieferten z. B. 60 g Octylalkohol 43 g der verschiedenen Amine, und zwar gingen bei der ersten Destillation über: 2 g von 150° bis 300°, 18 g von 300 bis 340°, 23 g von 340 bis 385°.

Das sekundäre und tertiäre Amin wurden also, wie obige Fraktionsbeträge zeigen, ganz überwiegend, das primäre Amin dagegen nur untergeordnet erhalten.

Von Interesse war, das Verhalten auch eines sekundären Alkohols zu Chlorzinkammoniak kennen zu lernen, und zwar ist der besonders leicht darstellbare

Caprylalkohol

gewählt worden.

Das benutzte Präparat ging von 174 bis 177° vollständig über.

Auf 1 Theil des Alkohols wurden, wie beim isomeren Octylalkohol, circa 1.7 Theile Chlorzinkammoniak angewandt.

Der Röhreninhalt sah nach 8- und 16stündigem Erhitzen, soweit sein fester Theil in Betracht kommt, nicht viel anders aus als bei den Versuchen mit dem isomeren primären Alkohol. Ueber der festen Substanz fand sich in reichlicher Menge eine ziemlich bewegliche, in den verschiedenen Röhren gelbliche bis bräunliche Flüssigkeit. Druck beim Oeffnen der Röhren nicht bedeutend.

Durch verdünnte warme Salzsäure wurde die Reaktionsmasse, unter Ausscheidung von viel aufschwimmender öliger Flüssigkeit, gelöst. Diese Flüssigkeit ging beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil und zwar farblos über; wir haben sie unter Benutzung von Aether gesondert, dann getrocknet, schliesslich fraktionirt destillirt. Das Sieden erstreckte sich von 120 bis über 200°, aber die Hauptmenge ging von 120 bis 130°, dann 170 bis 180° über, während Caprylen bei 125.4, der Caprylalkohol bei circa 178° destillirt. Zweifellos waren Caprylen und noch unveränderter Alkohol (auch am charakteristischen Geruch erkennbar) zugegen.

Ihr Verhältniss variierte übrigens bei den verschiedenen Versuchen ganz bedeutend.

Der nach dem Abdestilliren des Caprylens und Caprylalkohols gebliebene ölige Rückstand löste sich direkt in Aether, wurde in dieser Lösung von der darunter befindlichen, sauren Flüssigkeit getrennt und dann letztere, nach noch vorangegangener Verjagung des gelösten Aethers, mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Aufschwimmend erschien, obgleich in nur geringer Menge, ein nahezu farbloses Oel, welches mit Wasserdampf in vorgelegte Salzsäure destillirt, als salzsaure Verbindung durch absoluten Alkohol vom mitentstandenen Salmiak getrennt und auch weiter so verarbeitet wurde, wie dies für das primäre Octylamin angegeben worden ist.

Auf solchem Wege ergab sich eine farblose Oelbase, welche aromatisch aber zugleich moderähnlich roch, ganz intensiv die Pseudocyanürreaktion lieferte und nahezu vollständig von 174 bis 177° destillierte, während Caprylamin bei 175°¹⁾ sieden soll.

Dass sich dieses Amin gebildet hatte, bestätigte die Untersuchung des Platindoppelsalzes.

Durch Platinchlorid fiel aus der salzsauren Lösung der Base eine pulverige bis körnige, scheinbar amorphe, goldgelbe Substanz, welche sich kaum in Wasser, aber reichlich in warmem Alkohol löste und aus dieser Lösung beim Eindunsten (über Paraffin) in goldgelben Blättchen anschoss. Nach dem Trocknen bei 110° stachen die Krystalle ins Orangefarbene.

Ihr Plattingehalt sprach für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Platin	29.13	29.02 pCt.

Das von der salzsauren Lösung des Caprylamins mit Aether getrennte Oel (s. o.) wurde, nach Abdestillation des Aethers, mit Lauge erwärmt und geschüttelt, wieder unter Benutzung von Aether gesondert, durch Aetzkali getrocknet, endlich fraktionirt destillirt.

Bis 200° versiedete etwa $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{6}$ allen Oels; eine bedeutende Partie destillirte von 200—300°, aber die Hauptmenge von 300—380°, Rückstand nur gering. Die Fraktion 200—300° gab bei erneuter Destillation reichlich Theile, welche von 150—250° siedeten. Diese Theile wurden zur Fraktion vom niedrigsten Siedepunkt, also bis 200°, gesetzt, dann alles mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei die Hauptmenge sich löste. Als Rückstand blieb eine noch ölige Substanz.

Die salzsaure Solution hinterliess auf dem Wasserbade eine feste, stellenweise deutlich blättrig krystallinische Masse, welche sich ziemlich leicht in Wasser löste und auf Laugezusatz ein hellgelbes, aufschwimmendes Oel abschied. Das Oel destillirte beinahe vollständig von 173—177°, und es stimmte auch sonst wie für sich so im Platindoppelsalz mit dem Caprylamin überein.

Gefunden 29.16 pCt. Platin; berechnet s. u. a. O.

Durch abgestufte Destillation der oberhalb des primären Amins siedenden Oele erhielten wir eine Fraktion, die von 260—270°, eine andere und zwar grössere, welche von 360—370° destillirte. Ganz constantes Sieden war übrigens ebenso wenig zu erzielen, als bei dem Trioctylamin.

Auch scheinen hier, nicht anders wie bei dem sekundären und tertiären Octylamin, schon geringe Einnischungen grossen Einfluss

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. 92, 399.

auf die Cohäsions-, bezw. auf die Siedepunktverhältnisse der Flüssigkeit auszuüben, also ähnlich wie z. B. beim Phenäthylamin und andern Phenalkylaminen.

Das bei 270 und 280° destillierte farblose, aromatisch riechende Oel bildete mit Chlorwasserstoff ein weisses krystallinisches Salz, doch war es nicht völlig frei von schmieriger Substanz.

Durch Weingeist ging die Salzsäureverbindung leicht in Lösung. Diese wurde durch Platinchlorid zunächst nicht gefällt; aber beim Abdunsten (über Paraffin) krystallisirten, allerdings nur in einem Falle, feine gelbe Blättchen, sonst schied sich regelmässig ein braunes, ins Röthliche ziehendes, ziemlich zähes Oel aus, welches mit Wasser abgewaschen, dann über Schwefelsäure und schliesslich bei 110° getrocknet wurde. Leicht flüssig bei 110°, nahm die Platinverbindung in der Kälte eine zähe Beschaffenheit an.

Der Plattingehalt von Präparaten mit Base verschiedener Darstellung stimmte nur ungenügend auf denjenigen nach der Formel:



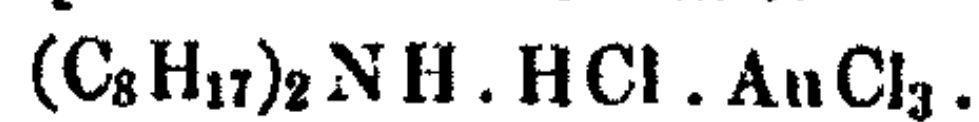
	Berechnet	Gefunden	
Platin	21.82	20.90	22.75 22.50 pCt.

Bessere Ergebnisse brachte die Untersuchung des analogen Golddoppelsalzes.

Die secundäre Base wurde in salzsaurer weingestiger Lösung mit überschüssigem Goldchlorid versetzt und diese dann langsam abdunsten gelassen. Zuerst erschienen goldgelbe Blättchen, aber nicht ohne etwas ölige Einmischung; später aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirten nur noch Blättchen.

Die Blättchen wurden mit wenig Weingeist, dann mit Wasser abgewaschen, hierauf im Exsiccator, endlich bei 100—110° getrocknet, wobei sie in Fluss geriethen; aber beim Erkalten entstand wieder eine feste, blättrig krystallinische Masse, jedoch von etwas dunklerer Farbe.

Der Goldgehalt sprach für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Gold	33.87	33.63 pCt.

Die Dampfdichte der zwischen 260—270° siedenden Oelbase, welche im Phenanthrendampf ermittelt wurde, bestätigte, dass secundäres Caprylamin erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	8.33	8.49 pCt.

Weiter kam in Betracht das gegen 370° kochende basische Oel, vermuthlich Tricaprylamin.

Die Oelbase wurde in Aether gelöst, mit Chlorwasserstoff behandelt, der Aether verdunstet, wobei nur Oel zurückblieb. Das Oel löste sich leicht in Weingeist. Durch Platinchlorid entstand zunächst keine Fällung, aber beim Eindunsten setzte die Lösung ein rothbraunes Oel ab, das allmählich in eine kompakte, harzig sich anfühlende, scheinbar schwach krystallinische Masse überging. Dieselbe schmolz leicht beim Erwärmen, wurde mit Wasser gut gewaschen, hierauf getrocknet zuletzt bei 100—110°.

Zwei Präparate verschiedener Darstellung stimmten, nach dem Plattingehalt, auf die Verbindung:



	Berechnet	Gefunden
Platin	17.43	17.18 17.24 pCt.

Der Versuch, die Dampfdichte des Tricaprylamins bei einer wenig oberhalb 400° gelegenen Temperatur festzustellen, ist misslungen. Wie unter solchen Umständen auch bei der Octylbase, trat ganz unverhältnissmässig viel Gas auf — wohl sicher in Folge einer tiefgreifenden Zersetzung.

Die Ausbeute an Caprylaminen war im Ganzen weit geringer als diejenige an den isomeren Octylbasen.

50 g Caprylalkohol gaben z. B. 13 g der verschiedenen Amine.

Davon siedeten bei der ersten Destillation über 2 g noch unter 200°, 3.5 g von 200—300°, weitere 3.5 g von 300—350°, endlich 4 g von 350—380°.

Geringer schmieriger Rückstand. — Die Ausbeute an primärem Amin war auch absolut, also auf den angewandten Alkohol bezogen, grösser wie diejenige an der analogen Octylverbindung.

An Nichtbasen wurden auf erwähnte 50 g Caprylalkohol erhalten, bezw. zurückerhalten: 15 g von 120—130°, anderseits 11 g von 170—180° siedende Substanz, also Caprylen und intakter Alkohol. Was noch oberhalb 180° destillirte, war nur sehr unbedeutend.

Aethylalkohol.

Absoluter Aethylalkohol und Chlorzinkammoniak, gleiche Moleküle, reagiren zwar bei 200—220°, wie ein vorläufiger Versuch zeigte, unter Bildung von organischen Aminen (Pseudocyanürreaktion), aber nicht in erheblichem Belange.

Daher wurde während acht Stunden höher, auf 260°, erhitzt. Die Versuchsröhren enthielten nun eine krystallinische Masse von ähnlichem Aussehen wie bei den Versuchen mit anderen Alkoholen, zudem eine ölige Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhren entwich sehr viel

mit leuchtender Flamme brennendes Gas, offenbar Aethylen. Auffallend war der durchdringende Geruch nach Pyridinbasen.

Die Reaktionsmasse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, sehr gut gekühlt, hierauf allmählich und bis zum Ueberschuss mit Lauge versetzt, wobei sich viel aufschwimmendes Oel bildete. Dasselbe ist mit Wasserdampf destillirt, an Salzsäure gebunden und vom mit-entstandenen Salmiak, nach üblichem Verfahren, durch absoluten Alkohol getrennt worden. Der alkoholische Auszug hinterliess auf dem Wasserbade in bedeutender Menge eine geschmolzene Substanz, welche beim Erkalten grossblättrig krystallinisch erstarrte. Dieselbe wurde in einer Kältemischung mit concentrirter Kalilauge versetzt, das abgeschiedene Oel gesondert, mit Aetzkali getrocknet, dann destillirt. Bis 100° gingen etwa drei Viertel des Oels über, davon die Hauptmenge von 30—70°; das noch übrige Viertel, welches besonders ausgesprochen nach Pyridin roch, destillirte bis auf sehr wenig Rückstand von 100—180°. Dieses letzte Destillat ist noch nicht näher untersucht worden.

Das Destillat unter 100° gab in durchdringender Weise die Pseudocyanürreaktion, ferner die Senfölsreaktion, enthielt hiernach primäres Aethylamin. Andererseits entstand beim Vermischen der bis 40° aufgefangenen Basenfraktion mit Oxaläther sehr leicht eine weisse, krystallinische Substanz, welche sich in heissem Wasser löste, daraus beim Erkalten in langen feinen Nadeln anschoss und in der Zusammensetzung mit dem Diäthyloxamid:



übereinstimmte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50.00	49.96 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.24 »

Diäthyloxaminsäureäthylester, also eine in Wasser unlösliche Substanz, wurde auch bei sehr anhaltendem Erhitzen der von 30—70° destillirten Amine mit trockenem Oxaläther auf 100—120° nicht oder doch nur in sehr geringem Betrag erhalten — vielleicht wegen der nicht richtig getroffenen Menge an Oxaläther. Dagegen liess sich, nach der Methode von Geuther¹⁾ für Diäthylnitrosamin, ein Oel darstellen, welches durchaus die Eigenschaften dieser Verbindung zeigte.

Um auf Triäthylamin zu prüfen, wurde die Base, welche nach wiederholter Fraktionirung (behufs möglicher Ausscheidung pyridinartiger Basen) von 85—90° siedete, in Salzsäure gelöst, als Ferrocyanür gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Lauge versetzt, das erhaltene Oel mit Aetzkali entwässert, dann destillirt, wobei es gegen 90° überging.

¹⁾ Geuther, Ann. Chem. Pharm. 128, 152.

Die mit solcher Base dargestellte, krystallinische, schliesslich bei 100 — 110° getrocknete Salzsäureverbindung besass den für die Verbindung:



verlangten Chlorgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	25.82	25.77 pCt.

Also entstehen bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Aethylalkohol das Monäthyl- bis Triäthylamin.

Eine Tetraäthylammoniumverbindung war nicht nachzuweisen. Die, nach Abdestillation der rohen Basen mit Natronlauge, zurückgebliebene Masse wurde in eine Kupferretorte gebracht, völlig eingetrocknet, dann hoch erhitzt, ohne dass aber mehr denn Spuren einer durchdringend nach Pyridin riechenden Substanz übergangen.

Die Ausbeute an den verschiedenen Aminen war eine nicht unerhebliche, so wurden auf 50, dann 95 g Alkohol 23 und 43 g Oelbasen erhalten.

Hinsichtlich der Siedepunktverhältnisse sei beispielsweise noch erwähnt, dass auf obige 43 g bei der ersten Destillation übergangen: 5 g bis 30°, von da bis 70° 21 g, weitere 6 g bis 100° und oberhalb 100° noch 10 g.

Beiläufig sind auch ein paar Versuche über das Verhalten des Holzgeistes zu Chlorzinkammoniak ausgeführt worden.

Genannte Substanzen reagiren bei 200—220° in erheblichem Betrage. Das Versuchsrohr enthielt, nach im Ganzen 16stündigem Erhitzen, eine theils weisse, theils bräunliche, mehr oder weniger krystallinische Masse, sowie flüssige Theile. Druck im Rohr nicht bedeutend.

Bei üblicher Verarbeitung der Reaktionsmasse, unter Abdestillation mit Natronlauge in vorgelegte Salzsäure u. s. w., wurde schliesslich ein überwiegend blättrig krystallinisches, zerfliessliches, auch in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz erhalten, das die Senfö- und Pseudocyanürreaktion ganz intensiv lieferte und hiernach zweifellos primäres Methylamin enthielt.

Durch gelbes Blutlaugensalz entstand in der wässerigen Lösung des Salzes ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher, mit Lauge erwärmt, in hohem Grade den Geruch nach Häringslake verbreitete — und war somit Trimethylamin zugegen.

Dass sich gleichfalls Dimethylamin, also das Durchgangsprodukt von Monomethyl- zum Trimethylamin, gebildet hatte, ist wohl von vornherein so gut wie sicher.

Zusammenfassung.

Werden Alkohole der Aethylreihe mit Chlorzinkammoniak erhitzt, so entstehen Mono-, Di- und Trialkylamine.

Derart verhalten sich wenigstens der Isobutyl-, Octyl-, Caprylalkohol, der Weingeist und Holzgeist.

Bei 200—220° war die Reaktion, ausser beim Holzgeist, nur wenig erheblich, dagegen sehr bedeutend bei 250—260°. Dieselbe lieferte gegen 50 ja bis 75 pCt. vom Gewicht des benutzten Alkohols an Aminen. Doch bildete der Caprylalkohol, also ein sekundärer Alkohol, eine Ausnahme, resp. betrug die Aminausbente nur etwa 25 pCt. seines Gewichts.

Von den so erhaltenen Aminen sind überhaupt noch nicht bekannt das sekundäre und tertiäre wie Octyl- so Caprylamin.

Die Dioctylbase ist eine weisse, langnädlig krystallinische Substanz, welche auffallend nach Talg riecht, bei 36.5° schmilzt und gegen 300° siedet. Sie liefert mit Salzsäure ein blättrig krystallinisches, in Wasser sehr wenig lösliches Salz:



Die Platindoppelverbindung:



löst sich kaum in Wasser, aber reichlich in Weingeist, und krystallisiert daraus in hellgelben Blättchen.

Das tertiäre Octylamin, für gewöhnlich ein farbloses Oel, geht nach möglicher Reinigung in eine weisse, krystallinische Substanz über, riecht schwach aromatisch, siedet bei 365—367°.

Sein Platindoppelsalz:



wurde als eine rothbraune, ölige bis klebrige Masse erhalten.

Das sekundäre und ebenso das tertiäre Caprylamin sind ölige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch; ersteres destillirt gegen 270°, letzteres etwas oberhalb des Siedepunktes vom Quecksilber.

Ihre Salze haben im Ganzen geringe Krystallisationstendenz. Doch schoss die Golddoppelverbindung des Dicaprylamins:



aus Weingeist an in hübschen, goldgelben Blättchen.

Die Versuche über die Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Alkohole sollen weiter fortgesetzt und namentlich auch auf mehrwerthige Alkohole ausgedehnt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1884.

157. B. Fischer: Ueber Diazoamidobenzol.

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nicht in allen Fällen geht die Darstellung der Oxyazokörper aus Phenolen und Diazoverbindungen in der bekannten glatten Weise vor sich; so hatte Wallach¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass wässrige Lösungen von Resorcin und Diazoxylolchlorid, so lange sie sauer sind, tagelang ohne Einwirkung auf einander bleiben, dass die Bildung des erwarteten Azoxylolresorcins dagegen sofort eintritt, sobald die freie Mineralsäure durch Alkalien hinweggenommen wird. — Kohlensäure und ätzende Alkalien anzuwenden ist indessen, nach Wallach's Erfahrungen, soweit es sich um Darstellung des reinen Azoxylolresorcins handelt, nicht empfehlenswerth, da diese Reagentien zur Bildung alkalilöslicher Nebenprodukte Veranlassung geben. Dagegen gelang ihm die glatte Bildung des Azoxylolresorcins ohne jene unerwünschten Nebenprodukte durch einen Zusatz von Natriumacetat zu den gemischten Lösungen des Resorcins und Diazoxylolchlorids. — Diese kleine, aber wesentliche Modification bei der Darstellung der Oxyazoverbindungen erleichtert deren Gewinnung ganz ungemein, und es war daher naheliegend, diese Reaktion auch auf die Darstellung der Amidoazokörper zu übertragen. In der Erwartung, das freie Amidoazobenzol auf bequeme Weise zu erhalten, wurde der nachstehende Versuch angestellt.

2 Moleküle Anilin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, und in diese Lösung unter guter Kühlung 1 Molekül Natriumnitrit eingetragen. Der annähernd klaren Flüssigkeit wurden nur 2 Moleküle Natriumacetat in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt, worauf sich sofort ein citronengelber Niederschlag bildete, der seinem äusseren Habitus nach dem Amidoazobenzol sehr ähnlich sah und in der That anfänglich auch dafür gehalten wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde er auf Thonplatten abgesaugt und aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Es wurden so gelbe, glänzende Blättchen erhalten, die bei 98° schmolzen und ihren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht änderten. Eine Stickstoffbestimmung des reinen Körpers gab die nachstehende, für die Formel $C_{12}H_{11}N_3$ gut stimmende Zahl.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3$	Gefunden
N 21.31	21.49 pCt.

Der niedrige Schmelzpunkt liess es sehr zweifelhaft erscheinen, ob der vorliegende Körper wirklich Amidoazobenzol sei; die Reaktionen, welche er gab, liessen ihn bald als Diazoamidobenzol erkennen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 28.

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Phenol und Anilin, mit Alkohol und concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Benzol und Anilin erhalten. Ob der von früheren Angaben (91^o) etwas abweichende Schmelzpunkt lediglich auf eine Verunreinigung des Präparates, etwa durch Amidoazobenzol, zurückzuführen ist, möchte ich vor der Hand dahingestellt sein lassen. Es wird sich dies durch eine Vergleichung mit den auf anderem Wege erhaltenen Präparaten entscheiden lassen. Vorläufig scheint mir dieser Weg der einfachste zu sein, um ein reines Diazoamidobenzol zu erlangen, und es ist wohl zu erwarten, dass sich auf gleiche Weise noch andere Diazoamidkörper werden darstellen lassen. — Die Versuche, die analogen Derivate des *o*-Toluidins und des Xylidins zu erhalten, haben bisher befriedigende Resultate nicht ergeben, sie sollen indess fortgesetzt werden. Dagegen scheint es, als ob die Sulfoeyanide der Amine bei der gleichen Reaction krystallisirende Verbindung geben.

Bemerkenswerth erscheint mir diese Reaction übrigens in zweifacher Hinsicht. Abgesehen davon, dass sie das verschiedene Verhalten des Diazokörpers Phenolen und Aminen gegenüber illustriert, zeigt sie, wie verschieden die Homologen des Anilins unter gleichen Verhältnissen sich erweisen, und wie sehr die Natur der Produkte durch die Wahl der angewendeten Reagentien beeinflusst wird. Ersetzt man nämlich das im vorstehenden Versuche angewendete Natriumacetat durch Natronhydrat, so wird direkt Amidoazobenzol erhalten.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

158. Léon Crismer: Anwendung des neutralen Kaliumchromats zur Herstellung titrirter Jodlösungen.

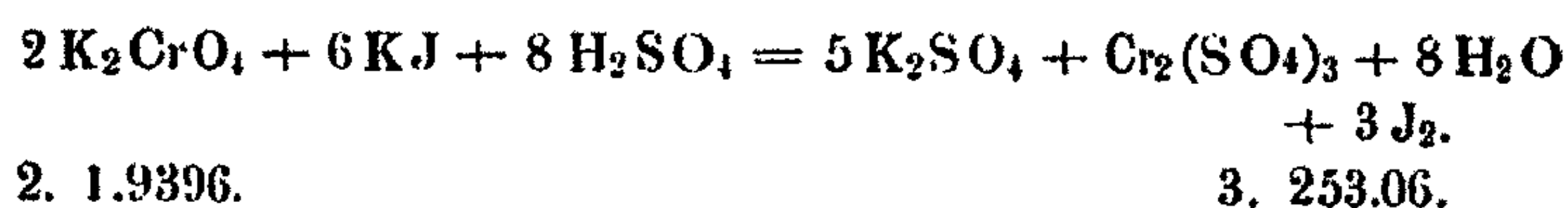
(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die volumetrische Bestimmungsmethode von Bunsen, welche auf der Anwendung von Jod und Natriumhyposulfit beruht, wird häufig angewandt. Sie bietet jedoch den grossen Uebelstand, dass sie ein sehr flüchtiges Element, das Jod, erfordert, dessen Reinheit häufig zweifelhaft ist und welches sich nicht in Lösung hält. Man erhält in der That Lösungen von verschiedenem Gehalt vermittelst des Natriumhyposulfits, je nachdem man einfach sublimirtes Jod anwendet, oder solches Jod, welches über geschmolzenem Kaliumjodid sublimirt ist, nachdem man dieses mit Schwefelsäure getrocknet hatte, oder endlich solches Jod, welches im Vacuum über trockenem Kaliumjodid destillirt ist. Man erhält sogar verschiedene Resultate, wenn man die titrirte Jodlösung unmittelbar nach der Darstellung benutzt, oder wenn man

einige Minuten wartet, da das Jod sich schnell aus seinen Lösungen verflüchtigt.

Als Zulkowsky¹⁾ versuchte, die Chromsäure durch Kaliumjodid quantitativ zu bestimmen, und das in Freiheit gesetzte Jod durch Hyposulfit titrierte, hatte er schon den Gedanken geäußert, dass man das abgewogene Jod durch das in der vorher angegebenen Reaktion erhaltene Jod ersetzen könne. Nach Zulkowsky muss man, um gute Resultate zu erhalten, nicht zu sehr verdünntes Bichromat anwenden, innerhalb gewisser Grenzen der Verdünnung bleiben und Salzsäure zum Ansäuern benutzen. Die angegebenen Analysen, welche sich überhaupt auf die Bestimmung der Chromsäure bezogen, waren weder zahlreich noch übereinstimmend genug, um diese Methode annehmen zu lassen.

Ich habe mich neuerdings mit der Einwirkung des neutralen Kaliumchromats auf Kaliumjodid beschäftigt, um Eisen volumetrisch zu bestimmen, und ich habe gefunden, dass eine Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat (1.9396 g auf ein Liter) auf Kaliumjodid, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, genau nach folgender Formel einwirkt:



2. 1.9396.

3. 253.06.

Nach dieser Reaktion würde ein Molekül Kaliumchromat, 193.96, drei Atome Jod, 379.59, in Freiheit setzen und 1 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat würde 0.0037959 g Jod entsprechen.

Es ist bei dieser Reaktion gleichgültig, ob man mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert; jedoch enthält die Salzsäure häufig Eisenchlorid oder Chlor, welche beide bei Gegenwart von Kaliumjodid Jod in Freiheit setzen. Aus diesem Grunde habe ich die verdünnte Schwefelsäure vorgezogen. Die Reaktion findet übrigens mit den meisten Säuren statt, selbst mit organischen Säuren. So färben sich einige Cubikcentimeter einer Jodkaliumlösung, welche von Kaliumjodat frei ist, und welcher man Stärkelösung und einige Tropfen der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat zugesetzt hat, sofort blau, wenn man mit Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Baldriansäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, selbst mit Benzoösäure ansäuert. Bei der letzten Säure erscheint die Färbung langsam.

Wenn man bei dieser Reaktion eine Zehntel-Normallösung von Kaliumchromat anwendet, und wenn man das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumhyposulfit und Stärke titriert, so wird es sehr schwer, das

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 8, S. 74.

Ende der Reaktion zu beobachten; man erhält dann, weil man den Moment nicht wahrnehmen kann, in welchem nur noch Spuren von Jod in Lösung sind, wegen der intensiven Färbung des gebildeten Chromsulfats, an Stelle einer Blaufärbung durch die Stärke einen schwärzlichen Niederschlag; und da dann die grüne Farbe des Chromsulfats nicht mehr vorhanden ist, so kann man nicht mehr genau die Entfärbung der Stärke beobachten.

Dagegen geht die Titrirung sehr gut von Statten, wenn man Hundertstel-Normallösungen anwendet. Die Art und Weise des Verfahrens ist die folgende.

20 Cubikcentimeter Jodkaliumlösung zu 10 pCt., welche mit 10 Cubikcentimetern Schwefelsäure 1:4 angesäuert sind, setzt man zu 20 ccm Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat. Jetzt lässt man Natriumhyposulfitlösung in die Jodlösung laufen, bis die rothe Farbe in eine sehr klare, grünlich-gelbe umgeschlagen ist. Dann fügt man 1 ccm frisch bereitete Stärkelösung hinzu und fährt nun in der Bestimmung, wie von Bunsen angegeben, fort, bis die dunkelblaue Färbung in ein sehr schwaches Azurblau übergeht; man unterscheidet sehr leicht diesen Uebergang von einer Farbe zur andern. Ein Tropfen der einen oder der andern Lösung genügt, um sie entstehen und verschwinden zu lassen.

a.	1.	20 ccm Kaliumchromatlös.	erfordern	19.64 ccm Natriumhyposulfitl.
	2.	20 »	»	19.6 »
	3.	20 »	»	19.6 »
Dieselben Lösungen ergaben nach 10 Tagen:				
b.	4.	20 ccm Kaliumchromatlösung,	19.6 ccm Natriumhyposulfitlösung.	
	5.	20 »	19.6 »	

Nach weiterem Verlauf einiger Tage wurde das Natriumhyposulfit bestimmt durch eine Kaliumchromatlösung, deren Kaliumchromat aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt war.

b.	1.	20 ccm Kaliumchromatlös.	erfordern	19.66 ccm Natriumhyposulfitl.
	2.	20 »	»	19.69 »
	3.	20 »	»	19.7 »
	4.	20 »	»	19.7 »
	5.	20 »	»	19.7 »

Nach dem Ansäuern mit Weinsäure war die Endfärbung ein sehr schwaches Rothgelb. In diesem Falle erforderten

1. 20 ccm Kaliumchromatlösung 19.5 ccm Natriumhyposulfitlösung.
2. 20 » » 19.5 »

Nach dem Ansäuern mit Oxalsäure war die Endfärbung ein sehr schwaches Rothviolett. Es erforderten

- 20 ccm Kaliumchromatlösung 19.5 ccm Natriumhyposulfitlösung.

Wenn man das Mittel aus den Bestimmungen (a) zieht, und wenn man annimmt, dass 1 ccm der Kaliumchromatlösung 0.0037959 g Jod in Freiheit setzt, so findet man, dass 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003871 g Jod entspricht.

Nach den Bestimmungen (b) würde 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003865 g Jod entsprechen.

Das Natriumhyposulfit wurde darauf mit Jod titriert, welches zwei Mal sublimiert und mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden war. Das Jod wurde auf einem Uhrglase gewogen, in Jodkalium aufgelöst und titriert.

0.2513 g Jod erforderten 65.1 ccm Natriumhyposulfitlösung, von welcher also 1 ccm 0.003860 g Jod entsprechen würde. Dieser Titre ist schwerlich mit dem zu vergleichen, welcher in den Bestimmungen (a) erhalten wurde, da diese mehrere Tage vorher ausgeführt waren.

Ferner habe ich Jod mit geschmolzenem Jodkalium vermischt. Die Mischung wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde sie in eine an einem Ende geschlossene Röhre gebracht und das Vacuum in dieser Röhre hergestellt (12 mm Druck). Die Röhre wurde geschlossen und das Jod in der Röhre im Sandbade sublimiert. Dieses sublimierte Jod wurde in einen kleinen, luftdicht zu schliessenden Kolben gebracht, von Neuem mit Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Dann wurde es in eine Jodkaliumlösung von 20 pCt. (20 ccm) geschüttet und die titrierte Natriumhyposulfitlösung in dem Maasse zugesetzt, als das Jod sich ausschied, um einen Verlust durch Verflüchtigung des Jods zu vermeiden.

1. 0.1407 g Jod erforderten 36.6 ccm Natriumhyposulfitlösung, also 1 ccm Natriumhyposulfitlösung entsprach 0.00384 g Jod.

Die Natriumhyposulfitlösung wurde von Neuem mit der Kaliumchromatlösung titriert.

a) 50 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat erforderten 49.3 ccm der Natriumhyposulfitlösung,

b) 50 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat erforderten 49.3 ccm der Natriumhyposulfitlösung.

Es entspricht danach 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003849 g Jod.

Wenn wir uns dieses letzten Titres der Natriumhyposulfitlösung bedienen, um in den Bestimmungen (1) und (2) das gewogene Jod zu berechnen, so finden wir, dass in (1) die 36.6 ccm Natriumhyposulfitlösung 0.14087 g Jod, und dass in (2) die 35.6 ccm Lösung 0.13702 g Jod entsprechen.

Diese Zahlen zeigen zur Genüge, dass die Reaktion eine zur quantitativen Bestimmung geeignete ist.

Um eine titrirte Jodlösung zu bereiten, genügt es, 100 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat in einen kalibrierten Kolben von 150 oder 300 ccm Inhalt zu bringen, welcher 20 ccm einer Jodkaliumlösung von 20 pCt. und 20 ccm im Verhältniss 1:4 verdünnter Schwefelsäure enthält, und bis zur Marke den Kolben mit destillirtem Wasser zu füllen. Wenn man einen Kolben von 150 ccm Inhalt nimmt, erhält man eine Fünfzigstel-Normaljodlösung, mit einem Kolben von 300 ccm Inhalt eine Hundertstel-Normaljodlösung.

159. Léon Crismer: Bestimmung des Eisens und der Stannosalze durch Kaliumchromat.

(Eingegangen am 13. März.)

Man bestimmt gewöhnlich die Stannosalze in alkalischer Lösung mit Jod nach Lenssen¹⁾ oder auch mit Eisenchlorid, indem man das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat nach Löwenthal und Stromeyer²⁾ titrirt.

Umgekehrt bestimmt man das Eisen durch Zinnchlorür und Jod nach Fresenius. Es ist dieses die beste Methode, um Eisen in Gegenwart von Aluminium, Silicium oder der Metalle der Eisengruppe volumetrisch zu bestimmen.

Alle diese Methoden geben ausreichend genaue Resultate. Man kann jedoch einfacher diese Bestimmungen mit Kaliumchromat ausführen, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Ferrisalzlösung, welche höchstens 40—60 ccm betragen darf, wird bis zum Sieden erhitzt. Dann lässt man aus einer kalibrierten Bürette eine Zinnchlorürlösung von beliebigem Gehalte in die Eisenlösung laufen, bis dieselbe entfärbt ist, und fügt einen kleinen Ueberschuss hinzu.

Die Lösung wird dann rasch abgekühlt und derselben 5 ccm einer Jodkaliumlösung 1:5, 1 ccm Stärkelösung und 10 ccm im Verhältniss 1:5 verdünnter Salzsäure zugefügt.

Hierauf lässt man aus einer kalibrierten Bürette die Zehntel Normallösung von Kaliumchromat tropfen, bis die Lösung blau gefärbt ist. Das Kaliumchromat setzt das Jod des Jodkaliums in Freiheit; das

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie LXXVIII.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 261.

Jod wird vom Zinnchlorür absorbiert und färbt die Stärke, wenn die Oxydation beendet ist. Ein Tropfen der Kaliumchromatlösung genügt, um die Blaufärbung hervorzurufen.

Die Menge des verbrauchten Kaliumchromats giebt den Ueberschuss des Zinnchlorürs an.

Um jetzt den Titre der Zinnchlorürlösung zu bestimmen, verfährt man auf dieselbe Weise, indem man 10 oder 20 ccm dieser Lösung anwendet, welcher man soviel gekochtes, destillirtes Wasser zusetzt dass man ungefähr denselben Grad der Verdünnung erreicht, den vorher die Eisenlösung hatte.

Die angewandte Eisenlösung enthielt 1.004 g Klavierdraht auf ein Liter. Sein Titre, durch 2 Bestimmungen ermittelt, indem man das Eisen als Oxyd fällte und dann die geringe Menge von Silicium feststellte, welche in dem Oxyde enthalten war, wurde zu 1.001 und 1.002 g gefunden, also im Mittel zu 1.0015 g.

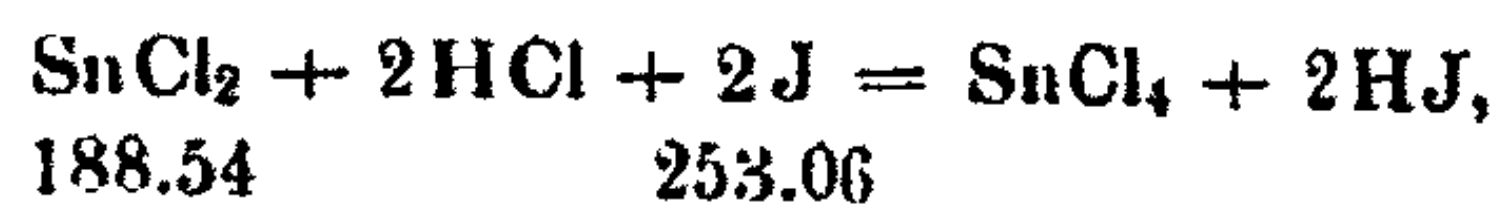
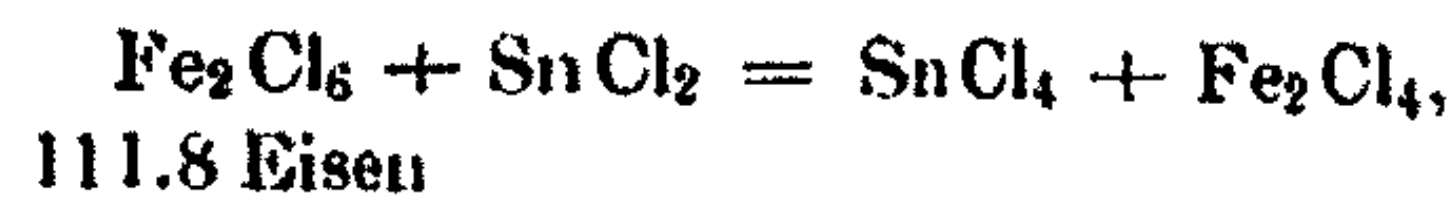
Angewandtes Eisen	Zinnchlorür- lösung	Kaliumchromat- lösung
1) 50 ccm mit 0.050075 g	23.85	11.35 ccm
2) 50 ccm » »	23.85	11.40 »
3) 50 ccm » »	34	29.2 »
4) 50 ccm » »	34	28.7 »

Bestimmung der Zinnchlorürlösung.

- 1) 15 ccm Zinnchlorürlösung erfordern 25.4 ccm Kaliumchromatlös.
- 2) 15 » » » 25.61 » »
- 3) 25 » » » 43.80 » »

Mithin würde im Mittel 1 ccm Zinnchlorürlösung 1.728 ccm Kaliumchromatlösung entsprechen.

Nach den Reaktionen:



entspricht ein Molekül Jod einem Molekül Zinnchlorür oder einem Molekül Eisen, also 111.8 Eisen. Daraus folgt, dass 1 ccm der Kaliumchromatlösung, welcher 0.0037959 g Jod entspricht, 0.0028281 g Zinnchlorür und 0.001677 g Eisen gleichkommen würde.

Indem wir jetzt in der Eisenbestimmung das Zinnchlorür durch die entsprechende Menge Kaliumchromat und dieses durch Eisen ersetzen, erhalten wir, nachdem wir diejenigen Cubikcentimeter Kalium-

chromatlösung abgezogen haben, welche den Ueberschuss von Zinnchlorür angeben:

Eisen	Kaliumchromat- lösung	Gefundenes Eisen	in Procenten
1) 0.0050075 g	29.8628 ccm	0.050079	100.1
2) »	29.8128 »	0.04996	99.2
3) »	29.552 »	0.0005587	99.11
4) »	30.05 »	0.0503	100.7

Dieselbe Eisenlösung, mit Zinnchlorür und titrirter Jodlösung bestimmt, ergab weit schlechtere Resultate.

Berechnetes Eisen	Gefundenes Eisen	in Procenten
1) 0.0050075	0.0478	95.6
2) 0.0050075	0.0486	97.2

Das verwandte Jod war einfach zwischen 2 Uhrgläsern sublimirt. Bei diesen Bestimmungen waren nur die Bechergläser und die Büretten mit Kohlensäure gefüllt.

Die Bestimmung mittelst des Kaliumchromats bietet ausreichende Genauigkeit für die gewöhnlichen Titirungen des Eisens und des Zinnchlorürs.

Es ist übrigens sehr schwer, genau übereinstimmende Resultate zu erzielen, wofern man sich nicht complicirter Apparate bedient, um die Einwirkung der Luft auf die Stanno- und Ferrosalze zu vermeiden.

Bei einer weiteren Reihe von Bestimmungen des Zinnchlorürs habe ich die Lösungen und Büretten wie folgt angeordnet:

Das Zinnchlorür befand sich in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, der durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Durch die eine Oeffnung stand der Kolben mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung, durch die andere Oeffnung führte ein Heber mit so langem Arme, dass der untere Theil des Hebers in Höhe des unteren Theiles der kalibrierten Bürette war, wenn der Kolben mit dem Nullpunkt der Bürette im Niveau stand. Der untere Theil der Bürette war mit einer \neg förmigen Röhre versehen, durch deren Seitenarm die Bürette mit dem Heber mittelst eines Kautschukschlauches verbunden war, der durch eine Klemmschraube geschlossen werden konnte. Diese Einrichtung ist übrigens bekannt.

Der obere Theil der kalibrierten Bürette war mit einer gebogenen Glasröhre versehen, die durch einen Hahn geschlossen werden konnte und mit der Waschflasche des Kohlensäureapparates in Verbindung stand. Von dieser gebogenen Röhre ging eine gleichfalls gebogene senkrechte Röhre aus, deren unteres Ende in Quecksilber tauchte. Der Kohlensäureapparat war, während die Titirung erfolgte, stets in Thätigkeit. Wenn man den Heber mittelst der Klemmschraube schloss, gelangte die Kohlensäure in die kalibrierte Bürette durch den oberen Theil derselben und entwich durch die in Quecksilber tauchende

Röhre, wenn der Druck genügend gross war. Wenn es sich darum handelte, die Bürette zu füllen, so schloss ich den Hahn der oberen Glasröhre, öffnete den Heber, und indem die Kohlensäure in den Zinnchlorür enthaltenden Kolben strömte, stieg die Flüssigkeit in die Bürette. Unter dem Drucke dieser Flüssigkeitssäule entwich die Kohlensäure gleichmässig aus der in Quecksilber tauchenden Röhre.

Bei dieser Anordnung konnte unmöglich Luft in den Apparat gelangen.

Unter diesen Bedingungen verändert sich der Titre der Zinnchlorürlösung nicht, und man erhält übereinstimmende Resultate bei der Titrirung mit Kaliumchromat, wenn man auch die Bechergläser stets mit Kohlensäure gefüllt erhält.

Zinnchlorürlösung		Kaliumchromatlösung
10 ccm	erfordern	17.10 ccm
10 »	»	17.06 »
10 »	»	17.10 »
10 »	»	17.09 »

Ich habe das Zinn der Zinnchlorürlösung nicht durch das Gewicht bestimmt; aber die bei der Eisentitrirung gewonnenen Resultate zeigen, dass man Zahlen erhalten würde, welche mit denen genau übereinstimmen, welche man durch Titriren mit Kaliumchromatlösung erhalten hat.

Ich habe die Absicht, diese Bestimmungsmethode auf die antimonigen und arsenigen Salze anzuwenden.

160. Léon Crismer: Ueber das flüssige Paraffin; seine Anwendung als Reagens auf das Wasser des Alkohols, des Aethers und des Chloroforms; seine Anwendung zur Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und der Jodalkyle.
(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Namen flüssiges Paraffin ist in der neuesten deutschen Pharmakopoe eine verhältnissmässig wenig bekannte und in den Laboratorien selten angewandte Verbindung eingeführt worden.

Es ist eine ölige Flüssigkeit, eine Mischung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welche zwischen 215 und 240° im Vacuum unter 6 mm Druck siedet.

Das flüssige Paraffin mischt sich mit Chloroform und Aether, wenn diese Stoffe durch Natrium von Wasser und anderen Beimengungen befreit sind, in allen Verhältnissen und giebt dann eine klare Flüssigkeit. Die geringsten Mengen von Wasser oder wasser-

haltigem Alkohol trüben diese Flüssigkeit, so dass man dieses Verhalten benutzen kann, um Wasser in Aether und in Chloroform nachzuweisen. 20 ccm Chloroform oder absoluter Alkohol, welchen man 0.04 ccm 50 pCt. Alkohol zusetzt, werden nach Hinzufügung einiger Tropfen flüssigen Paraffins beträchtlich getrübt. Dasselbe weist also noch einen Wassergehalt des Alkohols von $\frac{1}{500}$ des Volums nach.

Der absolute Alkohol löst nur geringe Quantitäten flüssigen Paraffins auf. Wenn man flüssiges Paraffin und absoluten Alkohol in gleichen Quantitäten mischt, so trennen sich die beiden Flüssigkeiten. Die durch den Scheidetrichter abgetrennte alkoholische Flüssigkeit ist völlig klar. Aber wenn man zu derselben wasserhaltigen Alkohol zusetzt, so entsteht sofort eine dicke weiße Trübung; und das Wasser scheidet sich bald in der Form von Tröpfchen aus. Die Auflösung des flüssigen Paraffins im absoluten Alkohol kann also als Reagens auf den absoluten Alkohol selbst dienen.

Das flüssige Paraffin verhält sich in gleicher Weise gegen den Methylalkohol.

Reiner Amylalkohol und rohes Fuselöl lösen sich im flüssigen Paraffin auf. Es ist wahrscheinlich, dass man dieses Verhalten zur Trennung der Fuselöle von den zum Genuss bestimmten Alkoholen anwenden könnte, da sie sich nicht mit flüssigem Paraffin mischen.

Das flüssige Paraffin löst Chlor, Brom und Jod in reichlicher Menge auf. Die Bromlösung entwickelt, vorausgesetzt, dass das Brom frei von Bromwasserstoffsäure war, geringe Mengen dieser Säure, ein Beweis, dass sich Spuren von Substitutionsprodukten bilden.

Das flüssige Paraffin löst farblosen Phosphor in geringer Menge auf. Die Chloride, Bromide und Jodide des Phosphors lösen sich darin in grosser Menge auf, die beiden ersteren lösen sich in jedem Verhältniss, die letzteren trennen sich bald davon. Endlich löst das flüssige Paraffin sehr gut die Chlor-, Brom- und Jodalkyle.

Wenn man in einen Kolben, der in kaltem Wasser steht, ein Stück farblosen Phosphor bringt, dieses mit flüssigem Paraffin bedeckt, und nun einen Strom trocknen Chlors darüber streichen lässt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, aber man bemerkt weder Explosionen noch Lichterscheinungen. Sobald das Chlor nicht mehr absorbiert wird, kann man das Phosphortrichlorid abdestilliren und es nachträglich in Phosphorpentachlorid überführen. Wenn man das Trichlorid destillirt, so wird das flüssige Paraffin theilweise zersetzt und schwärzt sich. Nichts desto weniger ist diese Art der Darstellung eine schnelle und ungefährliche.

Bringt man das Brom tropfenweise auf den im flüssigen Paraffin liegenden Phosphor, so zeigen sich bald starke Lichterscheinungen. Eine Gefahr der Explosion ist nicht vorhanden, wenn man die Flüssigkeit gehörig abkühlt. Man kann durch Destillation das Phosphor-

tribromid trennen; die Ausbeute ist sehr reichlich. Bei dieser Reaktion scheint das flüssige Paraffin ein wenig angegriffen zu werden.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man Jod an Stelle des Broms anwendet. Die gebildeten Phosphorjodide scheiden sich in Form einer bräunlichen Masse aus.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass das flüssige Paraffin den Schwefelkohlenstoff in den Fällen ersetzen kann, wo es sich um den Phosphor und die Halogene handelt. Es hat vor dem Schwefelkohlenstoff und dem Chloroform den Vortheil, dass es nicht flüchtig ist. Und deswegen kann man es vortheilhaft zur Darstellung der flüchtigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen anwenden.

Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.

Die Darstellung der reinen und wasserfreien Bromwasserstoffsäure ist langwierig und umständlich. Gewöhnlich lässt man langsam Brom auf rothen Phosphor fließen, welcher sich in einem durch Eis gekühlten Kolben befindet. Man hat ferner dafür Sorge zu tragen, dass fortwährend ein Strom trockener Kohlensäure durch den Kolben streicht. Man destillirt das Tribromid ab, welches häufig mit Pentabromid gemischt ist und zersetzt es durch Wasser, um die Bromwasserstoffsäure zu erhalten.

Man kann dieses Gas, rein und wasserfrei, auf eine viel schnellere und einfachere Weise herstellen, wenn man sich des weissen Phosphors und des flüssigen Paraffins bedient.

Man wägt ein Stück weissen Phosphors unter dem flüssigen Paraffin und berechnet die Menge Brom, welche erforderlich ist, den Phosphor in Phosphortribromid überzuführen. (Auf 10 g Phosphor müssen 77 g Brom und 18 g Wasser kommen.) Der Phosphor wird in einen kleinen Kolben gebracht und mit einer fingerdicken Schicht flüssigen Paraffins bedeckt. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch dessen eine Oeffnung eine senkrechte Röhre geht, welche als aufsteigender Kühler wirken soll; durch die andere Oeffnung geht ein Tropftrichter, welcher das Brom enthält. Mit einem Wort, dieser Apparat ist ebenso eingerichtet wie derjenige, welcher zur Darstellung des Phosphortribromids dient.

Man trägt nun unter steter Kühlung des Kolbens das Brom langsam ein. Wenn alles Brom zugefügt ist, bringt man die erforderliche Menge Wasser in den Tropftrichter und lässt es tropfenweise auf das Phosphortribromid fließen. Die Bromwasserstoffsäure entwickelt sich regelmässig. Man reinigt sie, indem man sie durch eine doppelt gebogene Röhre passiren lässt, welche ein wenig rothen Phosphor und

Phosphorsäureanhydrid enthält, falls man sie wasserfrei haben will. Zum Schluss erhitzt man im Sandbade, um die letzten Spuren von Bromwasserstoff überzutreiben. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure geschieht in ähnlicher Weise. Man setzt das Jod anfangs in geringen Quantitäten zu dem Phosphor, welcher sich in dem flüssigen Paraffin befindet, dann zer setzt man durch Wasser und zuletzt erhitzt man im Sandbade. Die Entwicklung ist regelmässig und die Ausbeute fast die theoretische.

Darstellung von Jodäthyl.

Man verfährt wie bei der Darstellung der Jodwasserstoffsäure. Sobald alles Jod zugefügt ist, ersetzt man das Chlorcalciumrohr, welches durch den den Kolben schliessenden Pfropfen geht, durch eine zum Destilliren dienende Röhre, in deren senkrechten Arm man einen Scheidetrichter einsetzt, welcher etwas mehr als die theoretische Menge Alkohol enthält. (Der angewandte Alkohol war durch gebrannten Kalk gereinigt worden.) Der andere Arm der Röhre ist mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Man lässt den Alkohol in geringen Mengen in den Kolben einfliessen. Es erfolgt eine kräftige Wirkung. Das Jodäthyl destillirt über und fliesst in den Apparat zurück. Wenn die Wirkung schwächer wird, erhitzt man einige Minuten auf dem Sandbade, die Flüssigkeit entfärbt sich schnell und wird gelblich. Man destillirt auf dem Sandbade über, zum Schluss auf dem Drahtnetze, bis das Thermometer auf 110° steigt. Es ist dieses erforderlich, um die letzten Spuren von Jodäthyl überzutreiben.

Man erhält sofort, wenn man 13 g Phosphor, 160 g Jod und 60 g Alkohol anwendet 190 g rohes, völlig farbloses Jodäthyl, welches mit ein wenig Jod (was kaum erforderlich ist), dann mit Natrium behandelt und durch Chlorcalcium getrocknet, 182 g Jodäthyl ergab. Dasselbe siedete bei 72.5° und hatte das specifische Gewicht 1.944 bei 15° .

Die Darstellung war nach $2\frac{1}{2}$ Stunden beendet; die Ausbeute war 93 pCt. Das flüssige Paraffin kann noch für andere Zwecke verwandt werden.

Das auf dieselbe Weise hergestellte Jodmethyl ergab eine Ausbeute von 90 pCt.

Lüttich, Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

161. L. Berend: Ueber Dimethylchinaldin.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man, wie Döbner und von Miller vorschreiben, Paraldehyd auf Xylidin, welches ich nach Angabe Jacobsen's aus Orthoxylol darstellte, einwirken, so resultirt eine Substanz, welche bei 69—70° C. schmilzt und in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser kaum löslich ist. Die Analyse ergab Zahlen, welche nahezu denjenigen entsprechen, die sich aus der Formel für ein Dimethylchinaldin berechnen. Ich würde diese Mittheilung nicht gemacht haben, wenn ich nicht auf einige Wochen durch berufliche Geschäfte an der Fortsetzung der Arbeit gehindert wäre. Dieselbe soll auf die anderen Xylidinderivate ausgedehnt und auch die Skraup'sche Synthese in Anwendung gebracht werden.

162. B. Tollens: I. Ueber einige Derivate des Formaldehyds.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

a) Ueber das Hexamethylenamin.

Den vor einiger Zeit von mir publicirten Mittheilungen¹⁾ über die Bereitung und Untersuchung des Formaldehyds und einiger Derivate desselben möchte ich noch einige Notizen anschliessen.

Bekanntlich liefert Formaldehyd mit Ammoniak das von Butlerow entdeckte, prächtig krystallisirende Hexamethylenamin²⁾, für welches Butlerow die Formel $C_6H_{12}N_4$ gefunden hat. Das Hexamethylenamin bietet Interesse, weil es wegen seiner äusseren Eigenschaften die Möglichkeit gewährt, durch Umwandlung in dasselbe das Formaldehyd leicht in einen wenig flüchtigen, festen Körper überzuführen, ferner aber, weil auffallenderweise das Molekül dieser Verbindung 6 Moleküle Methylen enthält, obgleich schon mit 3 solchen Gruppen und 2 Molekülen Ammoniak gegenseitige Affinitätsbindung möglich wäre.

Hexamethylenamin bekommt man regelmässig und mit Leichtigkeit beim Verdampfen des mit Ammoniak gemengten und einige Tage dige-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629. Siehe ferner die ausführliche Abhandlung in Landw. Versuchs-Stationen (Red. Nobbe) 29, S. 355.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

rirten Rohproduktes der Einwirkung von Luft auf Methylalkohol in Berührung mit erhitztem Platin.

So gaben mir z. B.:

1100 ccm Rohformaldehyd

200 ccm Ammoniak von 0.96 specifischem Gewicht,

welche in Portionen von 100 ccm verarbeitet wurden, insgesamt 7 g Hexamethylenamin, und zwar war die Ausbeute ziemlich dieselbe, wenn das Gemenge nach dem Digeriren (bei 30—40°) sofort über Schwefelsäure in der Kälte oder aber in einer Schale im Wasserbade unter Umrühren verdampft wurde, oder, wenn es vor dem Verdampfen erst in einer verschlossenen Glasflasche auf 100° erhitzt wurde. Ein dem Hexamethylenamin zuweilen beigemischter, gelbrother Farbstoff blieb beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Mutterlauge.

Das Hexamethylenamin ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich, bei 100° ist unter gewöhnlichem Luftdruck kaum Andeutung von Sublimation vorhanden, beim höheren Erhitzen lassen sich sehr kleine Mengen sublimiren, etwas grössere Mengen zersetzen sich jedoch theilweise hierbei, indem Braunfärbung und ein unangenehmer, an Krebse oder Seefische erinnernder Geruch auftritt. In mittelst der Strahlpumpe beständig evacuirten, gebogenen Röhren, deren heruntergebogenes Ende die Substanz enthält und in einem Bade aus gleichen Theilen Blei und Zinn auf 230—270° erhitzt wird, sublimirt es fast ohne Zersetzung in weissen, kaum irgend riechenden, trockenen Krusten.

Von Interesse musste der Versuch, die Dampfdichte des Hexamethylamins zu bestimmen, sein, doch bot derselbe Schwierigkeit wegen der gleichzeitigen Erfordernisse der Anwendung des Vacuums und der hohen Temperatur von 250—270°, welche der Zersetzungstemperatur des Produktes sehr nahe liegt. Am leichtesten schien mir zur Besiegung dieser Schwierigkeiten die Anwendung des Grabowski'schen Dampfdichteapparates¹⁾ mit auf gegen 800 mm verlängerten Röhren zu sein, doch habe ich auch mit diesem Apparate nur theilweisen Erfolg mitzutheilen.

I. 0.0237 g gaben bei ca. 270° 48.6 ccm Dampf von 177 mm Druck, gegen 48.2 ccm Luft von 177 mm Druck. Das Volum der Luft war nach dem Erkalten 34 ccm von 20° und 114.5 mm Druck. Hieraus ergibt sich nach $\frac{0.0237 \cdot 0.992}{0.0061704}$ die Dampfdichte 3.809.

II. 0.0248 g gaben auf ähnliche Weise die Dampfdichte 3.889.

III. Die in einem grösseren Hofmann'schen Fläschchen enthaltene Menge 0.0541 g war augenscheinlich nicht mehr völlig zu vergasen, und es ergab sich hierbei die Zahl 6.26.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 174.

Da sich für $C_6H_{12}N_4$ die Dampfdichte 4.86, für $C_3H_6N_2$ dagegen 2.43 berechnet, liegen die von mir gefundenen Zahlen 3.809 und 3.889 zwar in der Mitte der beiden Grössen, jedoch näher an der für $C_6H_{12}N_4$ geforderten Zahl als an der kleineren¹⁾.

Ferner habe ich das Hexamethylenamin-Platindoppelsalz Butlerow's näher untersucht. Zu seiner Bereitung muss man ohne Zusatz von Chlorwasserstoff und möglichst schnell operiren, da sich leicht Ammoniak abspaltet, welches als Platinsalmiak den Niederschlag verunreinigt.

Der gelbliche Niederschlag, welcher Platinchlorid hervorbringt, ist sehr fein, thonartig und lässt zuerst nur langsame Filtration zu; allmählich wandelt er sich in schöne, mikroskopische Octaëder um, lässt sich dann leicht abfiltriren, liefert dann jedoch bei der Analyse nicht mehr richtige Zahlen.

Mit der Saugpumpe möglichst schnell abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, bildet das Salz ein gelbes Pulver, welches bei 80—85° ohne weitere Zersetzung Wasser verliert, bei gegen 100° jedoch, wie der auftretende Geruch nach Krebsen anzeigt, tiefere Zersetzung erleidet.

I. 0.3575 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 80° 0.0243 g Wasser und beim Glühen 0.0916 g Platin.

II. 0.3641 g gaben 0.0240 g Wasser und 0.0932 g Platin.

III. 0.4113 g gaben nach dem Glühen mit Kalk und kohlensaurem Natrium 0.4573 g Chlorsilber.

IV. 0.3760 g gaben bei ca. 90° 0.0374 g Verlust, ferner 0.0967 g Platin.

Berechnet ²⁾ für ($C_6H_{12}N_4, HCl$) ₂ PtCl ₄ + 4H ₂ O	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
H ₂ O	9.45	6.80	6.59	—	—
Pt	25.58	25.62	25.60	—	25.72
Cl	27.94	—	—	27.51	—

Ohne genügende Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln hergestellte Platinsalze gaben wechselnde Zahlen, welche für Wasser zwischen 4.75 und 8.15 pCt., für Platin zwischen 25.86 und 27.73 pCt. lagen.

Im Obigen glaube ich die Angaben Butlerow's, wonach 6 Atome Kohlenstoff im Hexamethylenamin enthalten sind, genügend bestätigt und zugleich einen neuen Beweis für die Existenz wasserhaltiger Platindoppelsalze organischer Basen geliefert zu haben.

¹⁾ Ich habe bei dieser Gelegenheit versucht, die Dampfdichte des Glycerins, welches fast ähnliche Schwierigkeiten wie das Hexamethylenamin bietet, da es bei 280° siedet und leicht zersetzlich ist, zu bestimmen, und mit 0.0177 g Substanz die Zahl 2.36, mit 0.0433 g (der zu grossen Menge) 5.40 erhalten, während die Formel $C_3H_8O_3$ 3.19 verlangt.

²⁾ Atomgewichte nach L. Meyer und Senbert.

Mit Säuren spaltet Hexamethylenamin mit grosser Leichtigkeit Ammoniak ab und regenerirt Formaldehyd resp. Oxymethylen¹⁾, seine Lösung reducirt folglich ammon-alkalische Silberlösung, falls man sie vorher kurze Zeit mit einigen Tropfen Säure erwärmt hat.

Natriumamalgam wirkt nicht (oder jedenfalls nur schwer) ein, denn als 2 g Hexamethylenamin in wässriger Lösung 1—2 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt, dann mit Kohlensäure gesättigt, abgedampft und durch wiederholtes Lösen in Alkohol von Natriumcarbonat befreit unter obigen Vorsichtsmaassregeln mit Platinchlorid gefällt waren, gab 0.4077 g des Niederschlages bei 92° 9.69 pCt. Verlust und beim Glühen 25.75 pCt. Platin. Ob bei stärkerer oder sehr lange dauernder Einwirkung von Natriumamalgam Bildung anderer Produkte stattfindet, habe ich nicht untersucht.

Hexamethylenamin wird durch Erhitzen mit Methyljodür zersetzt.

Mischungen von:

Hexamethylenamin	1 g
Wasser	1 »
Methylalkohol	1 »
Methyljodür	7 »

schiene sich beim Erhitzen auf 100° im Rohr wenig zu verändern, bei einige Stunden dauerndem Erhitzen auf 170°—200 dagegen war Reaktion eingetreten, denn beim Oeffnen der erkalteten Röhren entwichen heftig ziemlich schwer brennende Gase. Der mit Krystallen durchsetzte Röhreninhalt roch stark nach Krebsen oder Fischen, war gelb bis braun gefärbt, und eine Probe gab auf Zusatz von Natronlauge starken Ammoniakgeruch.

Die Krystalle gaben beim mehrfachen Umkrystallisiren aus heissem Wasser hübsche, weisse, meist opake Nadeln, bei langsamem Verdunsten grössere, durchsichtige Krystalle, und zwar erhielt ich nicht unbedeutende Mengen der Substanz, z. B. aus einer Röhre mit 2 g Hexamethylenamin einmal gegen 2½ g der Krystalle.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.4002 g gaben 0.229 g Wasser und 0.3451 g Kohlensäure.
- II. 0.3896 g gaben 0.2194 g Wasser und 0.3384 g Kohlensäure.
- III. 0.3509 g gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 12.5° C. und 737 mm Druck.
- IV. 0.3329 g gaben 20 ccm Stickstoff bei 12.75° C. und 740.5 mm Druck.
- V. 0.4054 g beim kalten Fällern mit Silbernitrat 0.4707 g Jodsilber.

¹⁾ s. a. Legler, diese Berichte XIV, 603; Ann. Chem. Pharm. 217, 381; diese Berichte XVI, 1333.

	Berechnet für $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$	Gefunden					pCt.
		I.	II.	III.	IV.	V	
C	23.89	23.52	23.76	—	—	—	›
H	5.99	6.37	6.27	—	—	—	›
N	6.99	—	—	6.71	6.92	—	›
J	63.13	—	—	—	—	62.73	›
	100.00						

Mit Silberoxyd digerirt, nimmt eine Lösung der Krystalle, indem Jodsilber sich abscheidet, sofort stark alkalische Reaktion an.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Krystalle stimmen somit auf Tetramethylammoniumjodür, und letzteres kann auf zweierlei Weise entstanden sein, nämlich, entweder sind die Methylengruppen des Hexamethylenamins hierzu verwandt, indem sie Wasserstoff aufgenommen haben, oder aber es ist in der hohen Temperatur Ammoniak abgespalten, und es hat dieses mit dem Methyljodür Tetramethylammoniumjodür gebildet; da nicht viel Jod frei geworden ist, möchte die letztere Reaktion die vorherrschende sein.

Ob das zugleich mit Ammoniak gebildete Formaldehyd noch vorhanden war, oder ob es, wie in meinen Versuchen mit Basen, oder in den Versuchen von Tistschenko¹⁾ durch Wirkung von Säure und hoher Temperatur in andere Stoffe, etwa Ameisensäure und Methylalkohol, umgewandelt worden ist, habe ich nicht geprüft.

b) Ueber Anhydroformaldehydanilin.

Die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak auf Formaldehyd unter Wasserabspaltung und Bildung des schön krystallisirten Hexamethylenamins einwirkt, sowie die Existenz zahlreicher, unter Wasseraustritt entstandener Aminderivate anderer Aldehyde, legten den Gedanken der Einwirkung verschiedener Amine auf Formaldehyd nahe, und in der That zeigte bald der Versuch, dass Anilin in glatter Weise auf Formaldehyd einwirkt.

Bringt man zu Rohformaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur Anilin, so löst das letztere sich sofort auf, die klare Flüssigkeit trübt sich jedoch nach einiger Zeit (meist nach einigen Stunden), und allmählich scheiden sich eine Menge schöne seidenglänzende, weisse, sehr lockere, nadelige oder blätterige Krystalle ab. Zuweilen findet dies erst nach Zusatz von etwas Wasser zu dem methylalkoholreichen Rohformaldehyd statt.

85 g Rohformaldehyd aus der ersten Vorlage²⁾ und 5—6 g Anilin schienen das beste Verhältniss zu sein, denn 9 g Anilin gaben ausser den Krystallen ein sie tränkendes Oel, 3 g Anilin waren dagegen zu

¹⁾ Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Petersburg t. XIII (1883), 11.

²⁾ Siehe die ausführliche Abhandl. S. 362, 364, 367.

wenig, denn in dem Filtrate von den Krystallen brachten 2g Anilin wieder Krystalle hervor; aus dem dann gewonnenen Filtrate fällte zwar Anilin nichts mehr, wohl aber schied Wasser noch einige Krystalle ab.

Die abfiltrirten, mit Wasser gewaschenen, gepressten und an der Luft getrockneten Krystalle bildeten eine leichte, seidenglänzende, kaum gelbliche Masse.

In Wasser sind sie so gut wie unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, und beim Kochen mit Wasser oder Alkohol tritt Zersetzung ein. Aether löst die Krystalle etwas leichter und lässt sie beim Verdunsten zurück, Chloroform, Benzol und Toluol lösen sie leicht und können zum Umkrystallisiren dienen.

Die Substanz lässt sich nicht unzersetzt schmelzen, denn wenn sie auch bei gegen 140° flüssig zu werden scheint, bleibt doch stets ein Theil ungeschmolzen, welcher bei gegen 180° sich stark vermindert, aber bei 197° noch nicht ganz verschwunden ist. Zugleich tritt Braunfärbung ein.

Verdünnte Salzsäure löst das Produkt kaum, concentrirte löst es, doch tritt bald röthliche oder bräunliche Färbung ein. Eine solche Lösung, welche über Kalk amorph eingetrocknet war, löste sich theilweise in Wasser unter starker Gelbfärbung. Ammoniak fällte die färbende Substanz als weisse Flocken, Säuren lösten sie wieder mit der ursprünglichen Färbung.

Die Analyse des aus Formaldehyd und Anilin erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Produktes gab folgende Zahlen:

- I. 0.2364 g gaben 0.6935 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.
 II. 0.2157 g gaben 25.7 ccm Stickstoff von 13° C. und 739 mm Druck.

Berechnet		Gefunden	
für C_7H_7N		I.	II.
C	80	80.01	— pCt.
H	6.67	7.05	— „
N	13.33	—	13.69 „

Hiernach besitzt der beschriebene Körper die Zusammensetzung C_7H_7N und ist aus gleichen Molekülen Anilin und Formaldehyd durch Austritt von Wasser entstanden:



Der rationelle Name ist demnach:

Anhydroformaldehydanilin¹⁾.

Ob die Molekulargrösse durch C_7H_7N oder, wie es wahrscheinlicher ist, durch eine grössere Formel ausgedrückt wird, wage ich nicht zu entscheiden.

¹⁾ Die analogen Verbindungen aus anderen Aldehyden und Aminen findet man, wenn nicht einfach unter den Namen der Ausgangsbestandtheile, unter

Da die Verbindung von Anilin und Formaldehyd nach brieflicher Mittheilung vor Kurzem ebenfalls von anderer Seite hergestellt worden ist, enthalte ich mich weiteren Arbeitens über dieselbe und begnüge mich hinzuzufügen, dass Hr. Dr. Hölzer hierselbst gefunden hat, dass Toluidin eine, wie es scheint analoge, gut krystallisirende Verbindung liefert.

Methylanilin lieferte mir mit Formaldehyd nur ein Oel, aus Harnstoff und Formaldehyd hat dagegen Dr. Hölzer ein festes, schwer lösliches Derivat erhalten.

Die oben beschriebene, gut krystallisirte Verbindung ist verschieden von dem aus Methylenjodür und Anilin¹⁾ erhaltenen, amorphen Körper, und sie findet auch kein Analogon in dem entsprechenden Derivate des Acetaldehydes, denn dieses ist, u. A. von Schiff²⁾, unter heftiger Reaktion dargestellt, amorph, gummi- oder harzartig, und auch mir gelang es nicht, letzteres in fester Form zu gewinnen, indem aus Lösungen von wenig Acetaldehyd in Methyl- oder Aethylalkohol mit Anilin selbst bei 0° nur ölige Produkte ausfielen. Vom Valeraldehyd existirt jedoch das blättrig krystallinische Derivat³⁾, ebenso die ähnlichen krystallisirten Reaktionsprodukte von Anilin mit Glyoxal⁴⁾, Benzaldehyd⁵⁾, *p*-Nitrobenzaldehyd⁶⁾ u. s. w.

Es möge darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion von Formaldehyd auf Amine ein einfaches Mittel bietet, ohne andere Veränderung die empirische Zusammensetzung der letzteren um 1 Atom Kohlenstoff zu erhöhen⁷⁾.

verschiedenen Namen in der Literatur aufgeführt. Ich ziehe einstweilen vor, die beschriebene Verbindung ausser mit den Namen der Ausgangsbestandtheile mit der die Bildung näher andeutenden Bezeichnung »Anhydro« zu versehen (siehe auch H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 208, 278).

¹⁾ Lermontoff, diese Berichte VII, 1255.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 343.

³⁾ Lippmann und Strecker, diese Berichte XII, 831.

⁴⁾ H. Schiff, diese Berichte XI, 831.

⁵⁾ Laurent et Gerhardt, Compt. rend. des travaux de chimie 1850, 488. — H. Schiff, Bull. Soc. chim. (2) II, 456. — Borodin, Journ. f. pr. Chem. 75 (1859), 19. — Cech, diese Berichte XI, 248.

⁶⁾ O. Fischer, diese Berichte XIV, 2525.

⁷⁾ Cinchonin reagirt, wenigstens in der Kälte, anscheinend nicht auf Formaldehyd.

168. B. Tollens: II. Einwirkung von Baryt auf Acetaldehyd (Aldehydgummi).

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich aus Rohformaldehyd, d. h. dem Produkte der Verbrennung von Methylalkohol durch Luft in Berührung mit Platin, beim Verdunsten mit Baryt recht geringe Mengen von Krystallen der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_6$ oder $C_8H_{16}O_6$ erhalten, über deren Ursprung ich damals nur Vermuthungen hegen konnte, zumal ich beim weiteren Arbeiten sie nicht wiederbekommen konnte.

Später²⁾ habe ich ganz ähnliche Krystalle aus einem mit Baryt behandelten Gemenge von Formaldehyd und Acetaldehyd bekommen, so dass ich als wahrscheinlich hingestellt habe, dass die früher beschriebenen Krystalle einer Verunreinigung des zuerst angewandten Methylalkohols mit Aethylalkohol ihre Entstehung verdankt haben.

Im Anschluss an obige Untersuchung habe ich einige Versuche mit Acetaldehyd ausgeführt, deren Resultate ich hier kurz mittheilen möchte:

Aldehyd (von Kahlbaum)	40 g
Wasser	1000 g
Barytkrystalle	20 g

wurden zuerst einige Tage in der Kälte, dann in der Wärme digerirt, darauf wurde in die gelbe viel Harz enthaltende Mischung Kohlensäure eingeleitet, Baryumcarbonat und Harz abfiltrirt, und wurde aus der eingeeengten Flüssigkeit durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure der gelöste Baryt entfernt.

Die mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit liess beim Abdampfen einen dicken gelben Gummisyrup zurück, welcher sich (Spuren Harz abgerechnet) in Wasser, in Alkohol und in wenig Aether löste, von mehr Aether jedoch z. Th. gefällt wurde.

I. 0.2843 g gaben 0.6222 g Kohlensäure und 0.2333 g Wasser.

II. 0.3104 g gaben 0.6808 g Kohlensäure und 0.2537 g Wasser.

Die filtrirte, wässrige Lösung wurde mit Kalkmilch gekocht, mit Kohlensäure behandelt und filtrirt. Beim Verdunsten der kalkhaltigen Flüssigkeit blieb ein nicht krystallisirender Syrup, welcher sich in absolutem Alkohol löste. Aus dieser Lösung füllte Aether Flocken, welche, durch nochmaliges Lösen und Füllen gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, eine weissgelbliche, erdige Masse bildeten.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1633.

²⁾ Versuchs-Stationen 29, 391.

I. 0.2459 g verloren bei 100° 0.0068 g und gaben beim Glühen 0.305 g CaO.

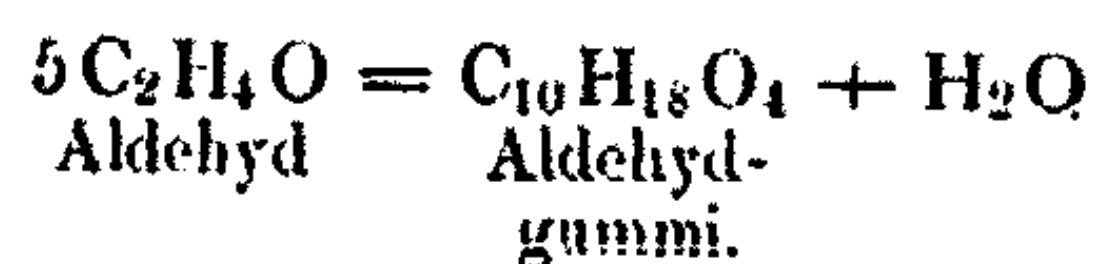
II. 0.2277 g verloren 0.0047 g und gaben 0.0290 g CaO.

Die oben für das Gummi angeführten Zahlen entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}O_4$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₀	59.41	59.69	59.82 pCt.
H ₁₈	8.91	8.73	9.08 »
O ₄	31.68	—	— »

und der Calciumgehalt des mit Kalk erhaltenen Derivates stimmt zu der entsprechenden Formel $(C_{10}H_{17}O_4)_2Ca$, welche 9.05 pCt. Calcium verlangt, denn es wurden gefunden in I 8.86 pCt. Calcium, in II 9.10 pCt. Calcium.

Ohne aus der Analyse derartiger schwer zu reinigenden Produkte weiteres zu schliessen, möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ sich sehr einfach von der verfünffachten Formel des Aldehyds ableitet:



Augenscheinlich entstehen bei der Einwirkung von Alkalien auf Aldehyde durch Condensation und Wasserabspaltung verschiedene Produkte gleichzeitig, von denen die höheren als Aldehydharz grösstentheils ausfallen, die niederen nicht flüchtigen dagegen in Wasser noch löslich sind und als Aldehydgummi bezeichnet werden können.

Das beschriebene Gummi zersetzte sich beim Erhitzen und besass die Eigenschaft, das Fuchsin-Reagenz auf Aldehyde zu röthen, ferner mit Jodlösung und Natron Jodoform zu bilden und Fehling'sche Lösung beim Kochen zu reduciren.

Versuche, aus dem beschriebenen Produkte sowie aus dem gleichzeitig gebildeten Harz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fassbare Produkte zu erhalten, sind (vielleicht etwas einer flüchtigen Säure abgerechnet) erfolglos gewesen.

164. B. Tollens: III. Ueber eine einfache Art der Anstellung und Demonstration von W. Spring's Druckversuchen.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als vor einigen Jahren der Bericht von W. Spring¹⁾ über die von ihm ausgeführten Versuche, die verschiedensten, pulverförmigen Körper in kompakten, zum Theil durchsichtigen Zustand überzuführen, erschien, habe ich mir, in der Hoffnung, auch andere schwer in durchsichtigen Stücken zu erhaltende Stoffe auf diese Weise in diesen Zustand überzuführen, einen einfachen Apparat construiren lassen und die betreffenden Versuche angestellt. Leider habe ich den von mir bezeichneten Zweck nicht erreicht und deshalb damals nichts darüber publicirt, da jedoch in letzter Zeit mehrfach die Spring'schen Versuche discutirt worden sind²⁾, möchte ich mir erlauben, den von mir angewandten Apparat kurz zu beschreiben, indem man die interessanten Versuche auf diese Weise in jedem mit einer guten Presse versehenen Laboratorium wenigstens bis zu einem gewissen Grade mit wenig Umständen und in kurzer Zeit wiederholen und sogar leicht demonstrieren kann.

Statt des Hebel- und Schraubenwerkes von Spring benutze ich die von Samain in Blois hergestellte, vortreffliche Kniehebelpresse meines Laboratoriums³⁾. Diese ist senkrecht angeordnet und treibt, sobald man durch Schraube und Hebel die beiden Knie einander nähert, mit grosser Kraft einen Steapel nach unten. Die Kraft wird mittelst eines Dynamometers gemessen und bis 5000 kg Druck angezeigt.

Der Apparat⁴⁾, in welchem ich die betreffenden Stoffe comprimire, ist sehr ähnlich dem von Spring benutzten und besteht aus 2 Stahlklötzen, welche auf einander passen und je die Hälfte eines eingebohrten Loches von ca. 0.8 cm Durchmesser enthalten. Die Stahlklötze werden durch ein dickes, eisernes Band und 2 kräftige Schrauben zusammengehalten, und einige Stifte sichern das genaue Schliessen.

¹⁾ Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression: mir zugesandter Abdruck aus den Bulletins de l'Académie royale de Belgique (2) 49 (1880) 323; s. ferner (2) 45 (1878) 746; (3) 5 (1883) 229, 492. — Diese Berichte XV, 595; XVI, 2833. — Bulletin de la Société chimique (2) 37, 549; 39, 641; 40, 515. — Annales de Chimie et de Physique (5) (1881) 22, 170.

²⁾ Siehe besonders Jaunettaz, Neel et Clermont, Bulletin de la Société chimique (2) 40, S. 50, 51; 41, S. 114, 117. Friedel, ebendas. (2) 39, 626; Spring (2) 40, 520; s. auch diese Berichte XVII, Ref. S. 3; Ref. S. 98.

³⁾ Diese Berichte IX, 488; eine mit Manometer versehene, hydraulische Laboratoriumspresse wird auch anwendbar sein.

⁴⁾ Hergestellt vom hiesigen Universitäts-Mechaniker Apel.

Wenn diese Form mit Material gefüllt, und der Stempel aus gehärtetem Stahl, soweit es mit der Hand oder einem Hammerschlage geht, eingetrieben ist, bringt man sie sorgfältig centrirt auf die Platte der Presse, setzt auf den Stahlstempel ein etwas breiteres Eisenstück mit einer stahlgefütterten Vertiefung und lässt die Presse gegen das Eisenstück wirken. Man dreht vielleicht ein oder mehrere Male zurück, um etwaige seitliche Spannungen zu heben, bis man auf 5000 kg Druck kommt, oder bis trotz weiteren Drehens der Presse Stationairbleiben des Dynamometers anzeigt, dass die betreffende Substanz durch die Spalten des Apparates entweicht.

Mit dem beschriebenen Apparate kann man, abgesehen von der Reibung zwischen Stempel und Presseylinder und die Richtigkeit der Angaben des Dynamometers vorausgesetzt¹⁾, bis zu 10000 Atmosphären Druck ausüben, denn, da der Querschnitt des von mir angewandten Stahlstempels ca. $\frac{1}{2}$ qcm beträgt, so entspricht 1 kg Druck ca. 2 Atmosphären.

Falls die Agglomeration der Substanzen gut gelungen ist, findet man letztere in einen der Höhlung entsprechenden, kompakten Cylinder verwandelt, der von einem durch Schmelzung und Einguss erhaltenen füsserlich nicht zu unterscheiden ist. Ich habe Spring's Versuche mit Siegellack, Campher, Schwefel, Salpeter, Salmiak und anderen Salzen wiederholt und kompakte, beim Campher durchsichtige, bei den anderen Substanzen opake Cylinder bekommen; ebenso habe ich die Compression von Blei, Wismuth und Zinn angestellt und hebe als besonders überraschend das Aeussere des aus Wismuthpulver bei einer Dynamometerangabe von 4000 — 5000 kg entstandenen kompakten Blockes mit körnigem Bruche hervor. Reducirtes Silber sowie Kupferfeile in wirklich kompakte Blöcke zu verwandeln, gelang mir dagegen nicht, denn die entstandenen Blöcke waren zwar zusammenhängend, geschweisst und metallglänzend geworden, sie liessen sich jedoch zerhämmern, und besonders der Kupferblock war im Innern porös. Messingstücke nahmen zwar ungefähr die Gestalt der Pressform an, erhielten jedoch keinen Zusammenhang.

Beim Comprimiren von Schwefel mit Kupferfeile oder -Drath bedeckte sich das Kupfer überall mit einer Schicht von schwarzem Schwefelkupfer²⁾.

Lufttrockene Kartoffelstärke gab einen zum Theil durchscheinenden, zum Theil opaken Cylinder, die in die Fugen der Pressklötze

¹⁾ Leider fehlt mir die Möglichkeit, die Angaben des übrigens seit 9 Jahren benutzten Dynamometers zu controliren; nach den z. B. mit Kupfer (s. u.) erhaltenen Resultaten scheinen die Angaben etwas höher als der wirklich ausgeübte Druck zu sein.

²⁾ Beim Pressen von Schwefel entweicht er stossweise durch die Fugen des Apparates und erschüttert die Presse.

gedrungenen Blätter waren fast durchsichtig, und man konnte unter dem Mikroskop keine Stärkekörner in diesen Partien mehr entdecken, das Innere des Presscylinders war dagegen ein Haufwerk von Stärkekörnern geblieben. Die fast durchsichtigen Blättchen wurden mit kaltem Wasser übergossen weich, zerfielen jedoch nicht, und das Wasser gab nach dem Filtriren mit Jodlösung deutlich sich etwas ins violette ziehende Blaufärbung¹⁾, mit Alkohol geringe Trübung, mit Fehling'scher Lösung keine Reaktion.

Gummi arabicum sowie Torf zeigten das von Spring beschriebene Verhalten, das erstere lieferte einen kompakten, fast durchscheinenden Cylinder, der letztere eine Braunkohlen-artige Masse.

Rohrzucker, trocken oder auch befeuchtet, hat wohl eine etwas gesinterte, aber keine durchsichtige Masse gegeben.

166. B. Tollens: IV. Ueber die Schmelzpunkte der Monochloressigsäure.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich existirt eine Reihe von organischen Substanzen, welche in verschiedenen durch ihre Eigenschaften, Krystallform, Farbe, besonders aber auch durch ihren Schmelzpunkt²⁾ unterschiedenen Modificationen auftreten.

Von diesen Modificationen ist jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nur eine beständig, die übrigen wandeln sich dagegen leicht in diese festere oder stabile Modification um.

Wie ich bei Gelegenheit einer Untersuchung über die beiden Modificationen der α - β -Bibrompropionsäure³⁾ angab, schien mir die Monochloressigsäure auch zu diesen Körpern zu gehören, und dies ist durch eine neuerdings von mir ausgeführte Untersuchung bestätigt worden.

Monochloressigsäure in schönen Krystallen wurde zwischen Papier gepresst (Probe I), die gepresste Säure mit etwas Wasser geschmolzen, während des Erstarrens mit einer Spur der ursprünglichen Säure berührt, wieder gepresst (Probe II) und diese Operation des Schmelzens und Pressens mehrfach wiederholt und so die Proben III, IV, V ge-

¹⁾ Die angewandte Stärke zeigte vor der Pressung diese Reaktion nicht.

²⁾ Zincke, diese Berichte IV, 576, sowie besonders O. Lehmann, Grothe's Zeitschrift für Krystallographie I, 125, wo die Beobachtungen von Laubenheimer, v. Richter u. A. zusammengestellt sind; s. a. Lehmann, diese Berichte XV, 2835.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1452, Anm.

wonnen. Ferner wurde eine grössere Menge der Säure nach dem Pressen für sich mit etwas Wasser geschmolzen und nach nochmaligem Pressen durch längeres Bewahren auf einem Trichter innerhalb eines zuerst trockenen, nachher feucht gehaltenen, grossen Glasgefässes, wobei ein gewisser Theil abfloss, gereinigt und dann über Schwefelsäure getrocknet (Probe VI). Die durch Abfließen gereinigte farblose Säure gab beim Destilliren mit einem Zincke-Geissler'schen Thermometer bei 147 mm Druck circa $\frac{1}{10}$ unterhalb 184° , worauf fast alles zwischen 185 und 187° übergang.

I. 0.4319 g der bei $185-187^{\circ}$ destillirten Portion gaben nach dem Lösen, Eintrocknen und Glühen mit kohlensaurem Natron 0.6528 g Chlorsilber.

II. 0.2945 g gaben 0.4441 g Chlorsilber.

Dies entspricht 37.38 und 37.29 pCt. Chlor, während die Formel $C_2H_3ClO_2$ 37.54 pCt. verlangt.

Bei nochmaligem Destilliren ging sehr wenig unterhalb 185° , der Rest bei $185-187^{\circ}$ über.

Die über Schwefelsäure einige Zeit getrockneten Proben III-VI schmolzen, als Körnchen in nachher zugeschmolzene Röhrchen eingefüllt, bei $62-64\frac{1}{2}^{\circ}$,¹⁾ indem bei $62-63^{\circ}$ ein sichtbares Feuchtwerden eintrat, bis bei langsamem Steigen des Wasserbades (circa 5 Minuten auf 1 Grad) alles geschmolzen war. Die Proben I und II zeigten dieselbe Erscheinung bei einer um 1 Grad niedrigeren Temperatur.

Wenn die wieder erstarrten Säuren zum zweiten Male geschmolzen wurden, zeigte sich in den meisten Fällen ein niedrigerer Schmelzpunkt von meist $53-54^{\circ}$, und dies war besonders dann der Fall, wenn das Wasserbad bei der ersten Erhitzung erheblich über 65° erwärmt worden war ($67-70^{\circ}$), weniger sicher, wenn die Temperatur nur auf 65° gekommen war; hatte man dagegen vor der zweiten Schmelzung in die erstarrte Masse mittelst eines Platindrahtes eine Spur krystallisirte Monochloressigsäure gebracht, so war der Schmelzpunkt wieder derselbe geworden wie zu Anfang, nämlich $62-64^{\circ}$, und die bei gegen 54° schmelzende Modification war in die ursprüngliche zurückverwandelt.

Diese Umwandlung findet sehr schnell statt; und man beobachtet die Erscheinung, welche mich vor 8 Jahren den doppelten Schmelzpunkt der Monochloressigsäure vermuthen liess, nämlich ein Weiss- oder Opakerwerden durchzieht sehr schnell und deutlich sichtbar die Probe.²⁾

¹⁾ Geissler-Müller'sches Thermometer.

²⁾ Ein bei Berührung mit einem Glasstabe eintretendes Porzellanartigwerden schon gebildeter Krystalle hat R. Hoffmann bereits bemerkt (Ann. Chem. Pharm. 102, 4).

Um die Zeit, welche diese Umwandlung erfordert, ungefähr zu präcisiren, habe ich ein längeres Schmelzröhrchen mit flüssiger Säure durch Aufsaugen gefüllt und die Säure nach dem Erstarren mit einer Spur der stabilen Modification berührt, worauf die 9 $\frac{1}{2}$ cm lange Schicht in 21 Secunden umgewandelt war.

In einem weiteren mit geschmolzener Säure gefüllten U-Rohre gelang es mir nicht, die labile Modification zu erhalten; die letztere bildete sich überhaupt um so leichter, je enger die Schmelzröhrchen waren, und es zeigten sich im allgemeinen dieselben auffallenden Erscheinungen, wie u. A. bei der α - β -Bibrompropionsäure, z. B. das Umwandeln eines durch ein Luftbläschen von dem übrigen Inhalt eines Schmelzröhrchens getrennten Theiles, während der Rest nicht umgewandelt war.

Auch unter dem Mikroskop ist das Durchschliessen der krystallisirten labilen Säure durch die stabile Modification beim Berühren der auf dem Objectträger unter einem Deckgläschen geschmolzenen und erstarrten Säure mit einer Spur der ursprünglichen Krystalle sehr deutlich und hübsch sichtbar, und es findet die Umwandlung noch schneller als die analoge Umwandlung der α - β -Bibrompropionsäure statt.

Diese Umwandlung zeigt sich ebenfalls bei höherer Temperatur und zwar oberhalb des Schmelzpunktes der labilen Modification, denn, wenn man in ein Schmelzröhrchen mit der labilen Modification, während es sich in Wasser von 55—58° befindet und folglich flüssig ist, nach dem Oeffnen desselben eine Spur der stabilen Krystalle bringt, krystallisirt die vorher flüssige Säure sehr bald wenigstens grösstentheils, um erst bei weiterem Erhitzen wieder zu schmelzen.

Da die oben angegebenen Schmelzpunkte (53—55° und 62—65°) nicht so präcis sind, wie wohl wünschenswerth, versuchte ich zuerst, um eine eventuell vorhandene, kleine Menge Feuchtigkeit auszuschliessen, das Schmelzen in einem mit einem Behälter mit Schwefelsäure zusammengelötheten Schmelzröhrchen, und zwar nach vorherigem Trocknen bei 40° im Vacuum, doch es zeigte sich keine Aenderung.

Wohl aber zeigte sich die Schmelzungstemperatur auf ein geringeres Intervall zusammengedrängt, als ich das Erwärmen des Wasserbades noch langsamer ausführte und die Temperaturen $\frac{1}{2}$ Stunde bis 1 Stunde mittelst eines sehr grossen Wasserbades und eines Thermoregulators constant erhielt.

Auf diese Weise gelang es mir, wenn auch sehr allmählich bei 62.5—63.2° völlige Schmelzung zu erhalten, während dies bei 62° nicht erreicht wurde, und zwar zeigten die nach dem beschriebenen Reinigen durch Abläufen auf dem Trichter noch 1 oder 2 Mal destillirten Proben um 0.5° höhere Schmelzpunkte als die nicht wieder destillirten Säuren, nämlich 63—63.2°.

Zugleich habe ich grössere Mengen auf den Erstarrungspunkt geprüft, indem ich die auf 61—62° erkaltete Säure mit einer Spur der stabilen Krystalle und einem Thermometer rührte, worauf während des Erstarrens das Thermometer meist auf genau 62°, in einmal destillirter Säure auf 62.5°, in zweimal destillirter Säure wieder auf 62° stieg.

Hiernach liegt der Erstarrungspunkt der stabilen Modification bei 62—62.5°, während der Schmelzpunkt der verschiedenen Proben bei 62.5—63.2° lag; es fallen also diese beiden Punkte nicht völlig zusammen, doch ist der Unterschied sehr gering.

Die labile Modification, welche bei den früheren Prüfungen bei 52—55° oder sogar noch etwas höher schmolz, wurde, als ich sie mittelst des Thermoregulators eine Stunde lang auf wenig über 52° erhitzte, flüssig, so dass man ihren Schmelzpunkt bei 52—52.5° oder 10¹/₂ Grad niedriger als den Schmelzpunkt der stabilen Säure annehmen kann.

Der Schmelzpunkt der Monochloressigsäure ist von Gal¹⁾ bei gegen 45° gefunden worden, R. Hoffmann²⁾ giebt dagegen an, dass der Erstarrungspunkt bei 62° liegt, und fügt hinzu, dass ein in die erstarrende Säure eingeführtes Thermometer vorübergehend auf 63 bis 64° steigt.

Wie angegeben, habe ich letzteres nicht beobachtet, im übrigen dagegen stimmen meine Beobachtungen sehr gut mit denen R. Hoffmann's überein.

In Betreff der Krystallform der Monochloressigsäure führt Gal an, dass die genannte Säure bald Nadeln, bald Tafeln (also wohl verschiedene Formen je nach der vorliegenden Modification) bildet.

Die Schmelzpunktsdifferenzen, welche ich gefunden habe, je nachdem ich die Operation wie gewöhnlich in einem Bade mit langsam steigender Temperatur oder aber in einem Bade mit ganz constanter Temperatur ausführte, lassen Zweifel in Hinsicht mancher Schmelzpunktsbestimmungen aufsteigen, da diese Bestimmungen wohl meistens ohne Thermoregulator, höchstens mit gegen das Ende fortgenommener Flamme ausgeführt werden, so dass der Thermometerstand wohl einige Minuten, aber nicht längere Zeit, constant bleibt. Es ist deshalb möglich, dass einige Schmelzpunktsangaben der Literatur um etwas erniedrigt werden müssen, und zu wünschen, dass besondere Sorgfalt in der Richtung, wie ich sie angegeben habe, bei diesen Operationen angewandt werde.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 66, p. 189.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 102. 6.

166. W. H. Kent und B. Tollens: V. Vorläufige Notiz über
Galactose und Schleimsäure.

(Eingegangen am 15. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit einer Untersuchung über Galactose (sog. Lactose) und Schleimsäure beschäftigt, möchten wir die bis jetzt erhaltenen Resultate kurz mittheilen, um uns das Recht zu wahren, die Arbeit in Ruhe zu Ende zu führen.

Galactose haben wir aus Milchzucker durch Kochen mit Schwefelsäure etc. und wiederholtes Umkrystallisiren hergestellt und sie in sehr reiner Form gewonnen. viel besser lässt sich dieser Zucker jedoch, wie es scheint, durch Anwendung von Salzsäure erhalten.

Zunächst haben wir die Bildung von Schleimsäure einerseits aus Milchzucker andererseits aus Galactose mit systematisch wechselnden Mengen Salpetersäure sehr verschiedener Concentration untersucht und als erste Krystallisation im günstigsten Falle aus Milchzucker 38 pCt., aus Galactose circa 77 pCt. Schleimsäure erhalten, so dass Pasteur's Angaben völlig bestätigt sind.

Die Polarisation der Galactose hat in einigen Versuchen mit 10—15procentigen Lösungen $(\alpha)D = 81.4—81.7^{\circ}$ ergeben.

Bekanntlich entsteht aus Milchzucker und mehreren anderen Kohlehydraten¹⁾ beim Erhitzen mit Schwefelsäure Laevulinsäure, da aus Dextrose bei gleicher Behandlung ebenfalls Laevulinsäure sich bildet, und Dextrose nach den vorhandenen Angaben neben Galactose aus Milchzucker beim sogenannten Invertiren entsteht. war einer der nächstliegenden Versuche die Prüfung der Galactose auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Schwefel- oder Salzsäure. Der Versuch hat nun die Bildung von Laevulinsäure aus Galactose mit Salzsäure ergeben, indem wir im Stande waren, aus der Reaktionsflüssigkeit Zink- und Silberlaevulat mit den bekannten Eigenschaften (Silbersalz in schönen Sechsecken, deren Winkel gemessen wurden, und deren Silbergehalt zu der Formel $C_6H_7O_3Ag$ stimmte) zu gewinnen, und der Schluss wird wahrscheinlich, dass Laevulinsäure aus allen eigentlichen Kohlehydraten entsteht, und ihre Bildung ein Kriterium für die Kohlehydratnatur eines Körpers ist. Sicher wird dieser Schluss natürlich erst, wenn alle bekannten Kohlehydrate einheitlicher Natur auf ihr Verhalten beim Kochen mit Säuren geprüft sein und das bezeichnete Resultat gegeben haben werden.

Die Schleimsäure²⁾ denken wir ebenfalls in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181; 198, 240; 206, 207, 226, 231 und diese Berichte VIII, 416; IX, 1157; X, 1444.

²⁾ Tiemann, diese Berichte XVII, 248.

167. Lothar Meyer: Nachtrag zu der Notiz über Aetherester der Glycolsäure. (Art. 127 dieser Berichte.)

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die S. 486 dieser Berichte angegebenen Siedpunkte der Aetherester der Glycolsäure sind nicht die bei dem mittleren Tübinger Barometerstande (0.73 m bis 0.74 m), sondern bei dem künstlich auf 0.76 m erhöhten Drucke von Dr. Schreiner¹⁾ beobachteten. Selbstverständlich genügt diese geringe Differenz des Druckes nicht zur Erklärung der Abweichungen von anderen Beobachtungen. Dr. Schreiner glaubt vielmehr, wie er mir mittheilt, dass der von ihm benutzte Druckregulator nicht richtig fungirt haben möchte.

Tübingen, 15. März 1884.

168. Heinrich Auer: Ueber das Aethylphenol.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XIV, 1842 und XV, 152) hat Liebmann gezeigt, dass das Phenol sich mit den höheren Gliedern der fetten Alkoholreihe bei Gegenwart von Zinkchlorid zu alkylirten Phenolen condensirt. Auf diese Art hat er vorzüglich das Propyl-, Butyl- und Amylphenol dargestellt. Später hat auf diese Art Mazzara (diese Berichte XVI, 242) ein Methylpropylphenol dargestellt, mit dem Unterschiede jedoch, dass als wasserentziehendes Mittel nicht Zinkchlorid, sondern Magnesiumchlorid benutzt wurde. Es schien mir demnach, dass die genannten Forscher diese Reaktion zur Darstellung des Methyl- und Aethylphenols nicht benutzen wollten, um so mehr, als bekanntlich das Zinkchlorid den Methyl- und Aethylalkohol bei höherer Temperatur, unter Bildung von Alkylchloriden, leicht zersetzt, was auch die Ursache gewesen sein mag, dass Mazzara statt Zinkchlorid, Magnesiumchlorid als wasserentziehendes Mittel angewendet hat.

Da jedoch das Magnesiumchlorid im wasserfreien Zustand, wie es zu diesem Zwecke von Mazzara verwendet werden musste, ungefähr dreimal so theuer ist, als das rohe, trockene Zinkchlorid des Handels, und das letztere auch leichter regenerirt werden kann, so erschien es der Mühe werth, sich von der Verwendbarkeit desselben zu genanntem

¹⁾ Siehe dessen Inaug.-Diss., Tübingen 1878, S. 20 und 41: Ann. Chem. Pharm. 1879, 197, 8 und 20.

Zwecke durch direkte Versuche zu überzeugen. Die nachstehend beschriebenen Versuche werden zeigen, dass diese Erwartung keine ganz unbegründete war.

Äquivalente Mengen von Phenol und nahezu wasserfreiem Alkohol wurden, mit ungefähr dem zweifachen Gewichte von käuflichem Zinkchlorid gemischt, am Rückflusskühler erhitzt. Die Temperatur steigt rasch auf 173°, bleibt hierbei längere Zeit constant und steigt dann allmählich wieder. Bei 181° wurde das Erhitzen eingestellt, das Produkt in Wasser gegossen und, nachdem das Zinkchlorid sich gelöst, das Oel mit etwas Aether verdünnt und von der Chlorzinklösung getrennt. Die ätherische Schicht wurde nach Verjagung des Aethers einer vorläufigen Destillation unterworfen und die erhaltene klare Flüssigkeit mit überschüssiger, verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Ein Theil blieb ungelöst; der gelöste mittelst Säure ausgeschiedene Theil wurde wiederholt einer fraktionirten Destillation unterworfen. Zwischen 191—215° ging stets beinahe das Ganze über; die in verschiedenen Temperaturintervallen gesammelten Antheile zeigten gleiche Zusammensetzung, und es ist demnach vielleicht nur äusseren Ursachen zuzuschreiben, dass kein constanter Siedepunkt erzielt werden konnte.

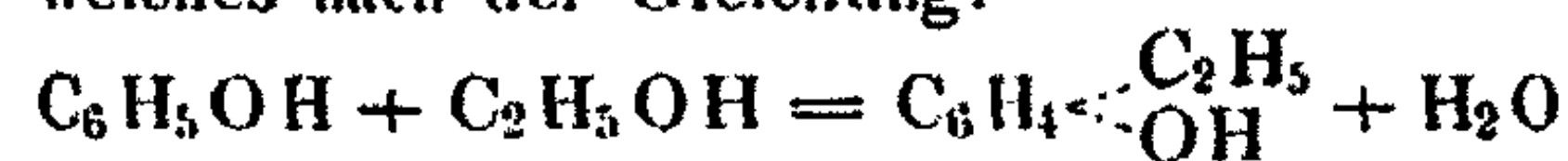
Die Analyse für den in Kali löslichen Antheil des Produktes ergab die folgenden Resultate:

	Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ OH \end{smallmatrix}$	Gefunden	
		I.	II.
C	78.68	78.39	78.36 pCt.
H	8.19	8.33	8.78 »

Die Zahlen II sind das Mittel von fünf, gut übereinstimmenden Verbrennungen.

Das Phenol enthält: 76.59 pCt. Kohlenstoff, 6.38 pCt. Wasserstoff.

Es ist demnach zweifellos, dass der vorliegende Körper ein Aethylphenol ist, welches nach der Gleichung:



gebildet wurde. Irgend eine bedeutendere Bildung von Aethylchlorid konnte bei dieser Reaktion nicht beobachtet werden.

Das so gewonnene Aethylphenol stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar, welche selbst nach monatelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Es siedet zwischen 191—215°, besitzt ein spec. Gewicht von 1.049 bei 14° C. In Wasser ist es nur schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine schmutzig grünliche Färbung.

Dieses Aethylphenol scheint mit dem von Beilstein und Kuhlberg aus β -Aethylbenzolsulfonsäure und Kali dargestelltem, sogenanntem β -Aethylphenol identisch zu sein. Doch sind die bisher beschriebenen

Aethylphenole noch zu wenig charakterisirt, um diese Frage bestimmt entscheiden zu können.

Der in Kalilauge unlösliche Theil des Reaktionsproduktes siedete zwischen 195—220° C., doch blieb stets ein kleiner Rest höher siedender Bestandtheile in Form gelbgefärbter Oele zurück, welche reicher an Kohlenstoff sind, als das bei genannter Temperatur übergehende, bei weitem den grössten Theil des Ganzen bildende Destillat. In diesem wurde gefunden:

	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown O \end{array} . C_2H_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.0	80.2	80.4 pCt.
H	9.4	9.5	9.54 „

Dieses Oel ist demnach nichts anderes, als der Aethyläther des Aethylphenols, welches ich kurz als Aethylphenetol benennen möchte.

Das Aethylphenetol ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, von stark anhaftendem, aromatischem Geruche, welche am Lichte alsbald eine gelbliche Färbung annimmt. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr spec. Gewicht ist 0.986 bei 14° C.

Analog dem Phenol giebt auch das Aethylphenol mit Phtalsäure und Zinkchlorid erhitzt ein Phtaleïn, welches sich in Alkalien mit prächtig rother Farbe löst.

Zur Darstellung dieses Phtaleïns wurden äquivalente Mengen von Aethylphenol und Phtalsäurehydrat mit überschüssigem Zinkchlorid auf 115—120° C. erhitzt. Es bildet sich sogleich eine rothe Färbung, die sich nach 1½stündigem Erhitzen vollständig entwickelt. In Alkalien löst sich die Schmelze mit fuchsinrother Farbe; durch Säuren wird der Farbstoff in dunkel gefärbten Flocken ausgeschieden. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Aether ausgelaugt; ungefähr 7 pCt. des Ganzen bleibt ungelöst zurück. Man filtrirt, wäscht mit Aether und destillirt den letzteren ab. Der Rückstand wird nun mit Ammoniak ausgelaugt. Es löst sich nur ungefähr die Hälfte des Rückstandes mit schön rother Farbe auf. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand löst sich in Kali und Natron mit violettrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren in dunkeln Flocken gefällt. Dieser Körper wurde bisher nicht weiter untersucht.

Das in Ammoniak leicht lösliche Phtaleïn sieht dem gewöhnlichen gefüllten Phenolphtaleïn ähnlich, — es stellt ein schwach röthlich-grau gefärbtes, krystallinisches Pulver dar. In diesem Zustande enthält es ein Molekül Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht verlor es 5.4 pCt. an Gewicht; ein nach der Formel $C_{22}H_{18}O_4 + H_2O$ zusammengesetztes Phtaleïn würde 4.94 pCt. Wasser enthalten.

Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	76.3	76.5	76.3	76.2 pCt.
H	5.2	5.7	5.8	5.9 »

Das gewöhnliche Phenolphthaleïn enthält: 75.47 pCt. Kohlenstoff und 4.4 pCt. Wasserstoff.

Der Körper ist also ein Aethylphenolphthaleïn. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Von dem Phenolphthaleïn unterscheidet es sich darin, dass seine alkalische Lösung violettroth gefärbt ist, dass es bei 100° sich noch nicht verändert, aber schon bei 139° verkohlt, und dass seine Verbindung mit Ammoniak viel unbeständiger zu sein scheint, als wie jene des Phenolphthaleïns. Befeuchtet man nämlich Papier oder Leinwand mit der ammoniakalischen Lösung des Aethylphenolphthaleïns, so wird dasselbe beim Stehen an der Luft, noch bevor es ganz trocken geworden ist, farblos. Unter solchen Umständen verliert also die Verbindung das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Verhalten des Aethylphenolphthaleïns gegen schmelzendes Kali, welches interessante Resultate verspricht, habe ich bisher noch nicht beendigt.

Ganz analoge Versuche wurden auch mit dem Methylalkohol angestellt. Das Verfahren war dem beim Aethylalkohol gebrauchten ganz entsprechend. Die Temperatur stieg beim Erhitzen des Gemisches jedoch nur bis 169° und blieb dann constant. Unter fortwährendem Sieden der Masse entwickeln sich grosse Mengen Chlormethyl. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wurde die Masse wie gewöhnlich behandelt, dann in verdünnter Kalilauge gelöst und die beiden Schichten von einander getrennt. Die alkalische Lösung scheidet mit Säure ein Oel ab, welches bei 180—186° überdestillirt, nach kurzer Zeit erstarrt und nichts weiter als gewöhnliches Phenol ist. Auf diese Weise wurde der grösste Theil des angewandten Phenols wiedergewonnen.

Der in Kalilauge unlösliche Theil des Reaktionsproduktes (ungefähr 10 pCt.) siedet zwischen 156—160°, ist farblos, von angenehmem Geruch. Gereinigt und analysirt erwies es sich als Anisol.

Während sich demnach Phenol und Aethylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid unter Bildung nicht unbeträchtlicher Mengen von Aethylphenetol, leicht zu Aethylphenol condensirt, thut dies der Methylalkohol nicht. Es wurden im letzteren Falle nur geringe Mengen von

Anisol erhalten. Doch will ich dem Methylalkohol diese Fähigkeit noch nicht definitiv absprechen, da mir blos käuflicher, von Kuhlmann in Berlin bezogener Alkohol zur Verfügung stand, welcher eventuell noch stark wasserhaltig gewesen sein mag, obwohl ich dieser Möglichkeit durch Anwendung stark überschüssigen Zinkchlorides im Voraus begegnen wollte.

Budapest. Laboratorium des Prof. M. Ballo.

169. M. Ballo: Zusammensetzung des borhegyer Sauerwassers.

[Vorgelegt in der Ungar. Akademie d. Wissensch. am 17. März 1884.]

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es möge mir erlaubt sein, kurz auf ein Mineralwasser aufmerksam zu machen, in welchem das Kohlensäurehydrat neuerdings in grosser Menge angetroffen wurde, und welches Sulfate kaum in Spuren, Halogenverbindungen nur in verhältnissmässig geringer, Carbonate hingegen in bedeutender Menge enthält und demnach eine Zusammensetzung besitzt, welche die Bildung von Kohlensäurehydrat in hohem Grade begünstigt. Es ist dies das in der Nähe von Bibarczfalva in Siebenbürgen vorkommende borhegyer Sauerwasser, welches in einem Liter enthält:

Kohlensaurer Kalk	0.65040 g
» Magnesia	0.42075 g
» Natron	0.37489 g
» Lithion	0.00646 g
» Eisenoxydul	0.07428 g
» Manganoxydul	0.01824 g
Schwefelsaures Kali	0.00034 g
Chlornatrium	0.10971 g
Chlorkalium	0.05820 g
Bromnatrium	0.00046 g
Jodnatrium	0.00018 g
Thonerde	0.00952 g
Phosphorsäure	Spuren
Kieselsäure	0.08454 g
Summa	1.80797 g
Gesamt-Kohlensäure	3.13008 g
Halb gebundene Kohlensäure	0.70115 g
Ganz freie Kohlensäure	1.72778 g

Alles Eisen und Mangan, sowie ein grosser Theil der Thonerde und Kieselsäure, und ein kleiner Theil des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia schlägt sich in den Flaschen schon nach kurzem Stehen in Form eines braunen Schlammes nieder. Das Wasser selbst ist dann krystallklar und moussirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, trotzdem es ein dem eigenen beinahe gleiches Volumen an freier Kohlensäure enthält. Dieselbe ist eben in der Form von Hydrat zugegen, in Folge dessen das Wasser mit Magnesium grosse Mengen Wasserstoff zu entwickeln vermag. Dem Wasser können demnach bedeutende, durch den Gehalt an kohlensaurem Lithion erhöhte, lösende Wirkungen zugeschrieben werden.

170. W. Lenz: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt von Hrn. A. Piuner.)

In diesen Berichten XVII, 377 veröffentlicht Hr. R. Otto eine Entgegnung, welche bezüglich meiner Arbeiten wiederum sachlich Unrichtiges enthält. Hr. R. Otto wirft mir vor, nicht einwurfsfrei den Beweis dafür erbracht zu haben, dass das durch Salzsäure gewaschene Schwefelwasserstoffgas (vergl. diese Berichte XVII, 209) in meinen Versuchen völlig frei von Arsen gewesen sei und sagt wörtlich »dazu hätte es schliesslich auf einem anderen als dem von ihm beliebten Wege des Einleitens in Salzsäure auf Arsen geprüft werden müssen«. Ich habe wörtlich geschrieben: »Das gewaschene Gas gab an die etwas freies Chlor enthaltenden Untersuchungsobjecte keine nachweisbaren Mengen Arsen ab.« Hr. R. Otto giebt nun aber selbst an, dass durch freies Chlor Arsen aus Arsenwasserstoff fixirt werde (diese Berichte XVI, S. 2952, Zeile 1 v. o.). Hiernach hat Hr. R. Otto in Bezug auf meine Versuche Unrichtiges behauptet. Er sagt ferner: »Wenn Hr. Lenz jetzt vermuthet, dass er mit einem lufthaltigen Gase operirt habe . . . so gesteht er damit die Möglichkeit ein, dass er es sehr bedauerlicherweise . . . an der Umsicht hat ermangeln lassen, die bei wissenschaftlichen Versuchen unerlässlich sein dürfte.« Hier muss constatirt werden, dass ich die Gegenwart von Luft in meinem Schwefelwasserstoffgase nicht vermuthete, sondern von der Gegenwart derselben von Anfang an volle Kenntniss besass. Hr. Prof. Otto wolle sich gütigst erinnern, dass in meinem von ihm ja sonst mehrfach citirten Privatbrief (diese Berichte XVI, S. 2951) ausdrücklich der Luftgehalt meines Schwefelwasserstoffgases zur theoretischen Erklärung der Fixirung von Arsen herangezogen ist; es ist gewiss nicht meinem Mangel an Umsicht zuzuschreiben, wenn Hr. R. Otto diese Erklärung

bedauerlicherweise consequent ignorirt hat, trotzdem er jetzt zugiebt, dass die Gegenwart von Sauerstoff geeignet erscheine, die Vorgänge wesentlich anders zu gestalten, als dies bei seinen Versuchen der Fall war. Der mir vorgeworfene Mangel an Umsicht lässt sich unter solchen Umständen doch wohl noch von anderer Seite beleuchten.

Nachdem von mir zugegeben worden ist, dass die Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases wahrscheinlich durch den Sauerstoffgehalt desselben bewirkt worden sei, hält Hr. R. Otto die Behauptung aufrecht, dass durch Salzsäure weder eine partielle, geschweige denn eine absolute Desarsenirung stattfindet. Ueber die absolute Desarsenirung lässt sich allenfalls streiten, eine partielle fand aber bei meinen Versuchen (durch den Sauerstoffgehalt des Schwefelwasserstoffs) sicher statt, und zwar nur dann, wenn das Gas durch Salzsäure geleitet wurde, nicht aber wenn dasselbe Wasser passirte. Hiernach ist die Salzsäure doch wohl wesentlich betheiligt an der Desarsenirung.

Die Kritik weiterer Angaben und Schlussfolgerungen des Hrn. R. Otto glaube ich den Lesern überlassen zu können, und schliesse hiermit meinerseits definitiv die Polemik über die bisherigen Experimental-Untersuchungen.

Münster i. W., den 18. März 1884.

171. Wilhelm Laun: Ueber aromatische Alkine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

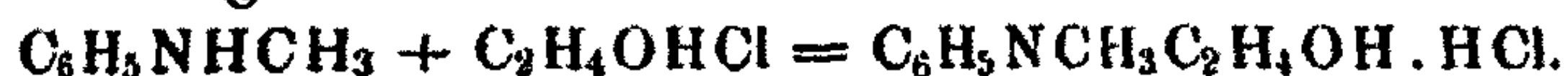
(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Ladenburg habe ich es unternommen, die bisher bekannte Zahl von Alkinen¹⁾ durch Darstellung einiger neuen Verbindungen dieser Art zu vermehren. Während man nämlich bisher als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Basen Piperidin, Dimethylamin und Diäthylamin benutzte, so habe ich secundäre aromatische Amine auf die Chlorhydrine des Aethylen- und des Propylenglycols einwirken lassen und bin so zu vier neuen, alkinartigen Körpern gelangt, deren Darstellungsweise und Beschreibung ich jetzt folgen lasse. Im Voraus will ich sogleich bemerken, dass diese Verbindungen alle sehr wenig reaktionsfähig sind, dass zumal ihre Basicität nur äusserst schwach ausgeprägt ist, so dass ich kaum ein gut krystallisirtes Derivat erhalten konnte.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1877, 2407; XV, 1143.

Methylphenyläthylalkin, $C_6H_5NCH_3C_2H_4(OH)$.

Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Methylanilin und Aethylenchlorhydrin im zugeschmolzenen Rohr nach der Gleichung:



Nachdem 35 Stunden lang auf 100° erwärmt war, wird zur Isolirung, Trocknung und Reinigung der neuen Base in der gewöhnlichen Weise verfahren. Als Trockenmittel der in ätherischer Lösung befindlichen Base empfiehlt sich am besten frisch geschmolzenes, kohlen-saures Kali. Nach Abdestilliren des Aethers muss im luftverdünnten Raum fraktionirt werden, da das Methylphenyläthylalkin bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar ist.

Der Siedepunkt liegt bei einem Druck entsprechend 110 mm Quecksilber bei $218-219^\circ$. Diese mehrfach destillirte Fraktion betrug nahezu 65 pCt. der theoretischen Ausbeute und hatte bei 0° das spezifische Gewicht 1.08065.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}NO$
C	71.81	71.52 pCt.
H	8.60	8.61 »
N	9.73	9.27 »

Der Geruch der neuen Verbindung erinnert an Anilin, ist aber weit schwächer. Bei längerem Stehen an der Luft geht die farblose, in Wasser so gut wie unlösliche Base, wahrscheinlich infolge eines Oxydationsprocesses in einen prächtig blauen, dickflüssigen Syrup über, der sich in Wasser, leichter noch in Alkohol mit schön blauer Farbe auflöst.

Von Salzen des Methylphenyläthylalkins erhielt ich nach tage- bis wochenlangem Stehen der Lösungen in vacuo das schwefelsaure und das salpetersaure Salz in Krystallen, von denen aber namentlich das erstere ganz ausserordentlich zerfliesslich ist. Gold- und Platindoppelsalze wurden nicht erhalten, da die Base aus Gold- und Platinchlorid selbst in stark saurer Lösung alsbald die Metalle abscheidet.

Beim Behandeln der Base mit der einem Molekül entsprechenden Menge Jodmethyl (man erhitzt die Mischung 4 Stunden lang auf 100° im geschlossenen Rohr) erhält man ein zum Theil krystallinisch erstarrendes Additionsprodukt, $C_6H_5NCH_3C_2H_4OH \cdot CH_3J$, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren, zuletzt aus warmem Aceton, in farblosen Tafeln und Blättchen rein erhalten wurde. Diese sind stark hygroskopisch. Bei der Analyse ergaben sie folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOJ$
C	40.53	40.96 pCt.
H	5.57	5.46 »

Die wässrige Lösung dieses Jodürs giebt mit alkoholischer Jodlösung einen Niederschlag von kleinen, bräunlichen Krystallfitterchen, von denen abfiltrirt wurde. Der Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung wieder durch Wasser gefällt. So erhält man stark glänzende Blättchen und Fitterchen eines Perjodids von grünlicher Farbe. Die Krystalle wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sie schmelzen unter Zersetzung (Jodabscheidung) gegen 87° C.

Die Elementaranalyse ergab:

C	14.81 pCt.
H	2.02 »
J	78.9 »

was mit der Formel: $C_6H_5NCH_3C_2H_4OH \cdot CH_3J \cdot J_4$ übereinstimmt, für welche sich:

C	14.98 pCt.
H	1.98 »
J	79.27 »

berechnen.

Alkeine, d. h. ätherartige Abkömmlinge konnte ich aus dem Methylphenyläthylalkin ebensowenig erhalten, wie aus den jetzt zu beschreibenden Homologen desselben.

Phenyldiäthylalkin, $C_6H_5NC_2H_5C_2H_4OH$.

Es wird gewonnen aus Aethylanilin und Aethylenchlorhydrin. Die Darstellung und die Eigenschaften dieses Alkins sind denen des zuvor geschilderten sehr ähnlich, doch ist hervorzuheben, dass diese zweite Base, sowie die anderen Homologen sehr wohl bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt flüchtig sind, während dies, wie erwähnt, vom Methylphenyläthylalkin nicht gilt. Die Analyse des Phenyldiäthylalkins ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{15}NO$
	I.	II.	
C	72.76	72.64	72.72 pCt.
H	9.37	9.31	9.09 »
N	8.52	—	8.48 »

Der Siedepunkt des reinen Produkts liegt zwischen 267 — 268.5° . Die Base ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, in reinem Zustande farblos, färbt sich im geschlossenen Gefäss sowie an der Luft bei weitem nicht so leicht, wie das zuerst erwähnte Alkin. Gut krystallisierende Salze und andere Derivate erhielt ich von diesem Alkin nicht.

Methylphenylpropylalkin, $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3H_6OH \end{matrix}$.

Es ist mit dem vorigen isomer und wird aus Methylanilin und Propylenchlorhydrin dargestellt. Es empfiehlt sich, die zugeschmolzenen, mit den Componenten beschickten Röhren 40—50 Stunden lang auf 120—130° zu erhitzen. Die freigemachte, getrocknete und gereinigte Verbindung siedet bei 262°, also etwa 6° niedriger als die isomere. Die Analyse zeigte, dass die oben angeführte Formel richtig ist:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	72.66	72.72 pCt.
H	8.73	9.09 »
N	8.63	8.48 »

Aethylphenylpropylalkin, $C_6H_5N \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_6OH \end{matrix}$.

Entsteht beim dreitägigen Erhitzen gleicher Moleküle Aethylanilin und Propylenchlorhydrin auf 120°. Siedepunkt der farblosen, in Wasser unlöslichen, nur äusserst schwach basischen Verbindung 261—263°.

Das Resultat der Analyse war:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{17}NO$
C	73.95	73.74 pCt.
H	9.71	9.50 »
N	8.10	7.82 »

Salze und sonstige Derivate wurden auch von diesem Alkin nicht erhalten.

Hier möchte ich noch eines Körpers Erwähnung thun, welchen ich erhielt, als ich versuchte, bei Einwirkung von Aldehyden auf secundäre Basen zu alkinartigen Verbindungen zu gelangen. In der Hoffnung, dass eine Reaktion gemäss dem folgenden Schema stattfinden würde, $C_6H_5CHO + C_5H_{10}NH = \left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_6H_4CH_2OH \end{matrix} \right\} N$, mischte ich gleiche Moleküle Bittermandelöl und Piperidin. Sofort findet eine Einwirkung statt, indem das Gemisch sich erwärmt und zum Theil erstarrt. Durch mehrstündiges Erhitzen der Mischung im geschlossenen Rohr wird die Reaktion zu Ende geführt. Der feste, krystallinische, intensiv nach den Componenten riechende Röhreninhalt wird mehrfach gepresst und umkrystallisirt, zuletzt aus warmem Aceton. So erhält man schön ausgebildete, farblose, durchsichtige Prismen von starkem Glanze, die an feuchter Luft noch immer einen deutlichen, wenn auch schwachen Geruch nach Benzaldehyd und Piperidin von sich geben.

Die Analyse zeigte aber, dass diese Prismen das gewünschte Alkin, $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_6H_4CH_2OH \end{matrix} \right\} N_2$, nicht darstellten, dass sie vielmehr gar keinen Sauerstoff enthielten, denn die Elementaranalyse ergab:

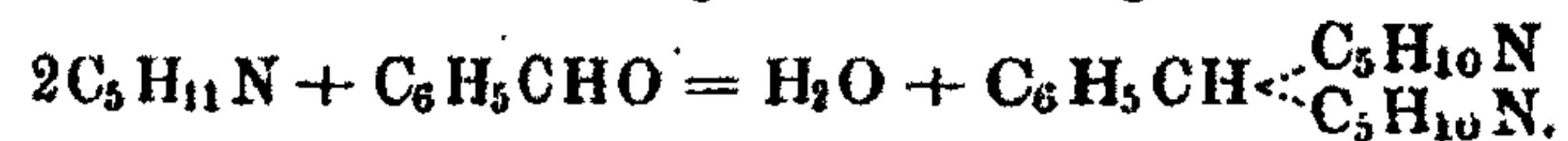
C	78.61	79.12 pCt.
H	10.06	10.28 »
N	10.85	10.85 »
	<u>99.52</u>	<u>100.25 pCt.</u>

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}NO$ muss aber enthalten:

C	75.39 pCt.
H	8.9 »
N	7.33 »
O	8.38 »

lag also sicherlich nicht vor.

Die von mir gefundenen Zahlen stimmen aber sehr wohl überein mit den von der Theorie für einen Körper geforderten, der aus zwei Molekülen Piperidin und einem Molekül Benzaldehyd unter Austreten eines Moleküls Wasser entstehen könnte, einen Körper also, dessen Bildung und Struktur durch folgende Gleichung erläutert wird:



Diese Verbindung, die ich als Benzaldipiperyl bezeichnen möchte, muss nach der Theorie enthalten:

C	79.07 pCt.
H	10.08 »
N	10.85 »

Es besteht wohl kein Zweifel, dass diese Substanz mit der von mir gefundenen übereinstimmt, zumal da es mir gelang, dieselbe aus zwei Molekülen Piperidin und einem Molekül Bittermandelöl in noch ausgiebigerer Weise darzustellen. Den Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $80-81^\circ C$ liegt, kann die Eigenschaft einer Base nicht mehr zugeschrieben werden. Sie sind ausserordentlich zersetzlich, werden schon von verdünnter Salz- oder Essigsäure in Bittermandelöl und Piperidin zerlegt. Sogar beim Kochen mit Wasser werden sie in wenig Minuten zersetzt.

172. Wilhelm Laun: Ueber Piperpropylalkin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des von Ladenburg entdeckten Piperpropylalkins: $C_5H_{10}NC_3H_6OH$, braucht man nicht, wie bisher angegeben, zugeschmolzene Röhren zu Hilfe zu nehmen. Mischt man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen 50 g Propylenchlorhydrin mit 45 g Piperidin (also gleiche Moleküle) und erwärmt einige Zeit gelinde auf dem Wasserbad, so gibt sich bald der Beginn der Reaktion durch Bildung einer Krystallhaut zu erkennen. Es empfiehlt sich zuweilen, die etwas stürmische Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser zu mässigen. Nach 4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist sie vollendet. Der Inhalt des Kolbens ist dann eine gelbrothe Krystallmasse. Diese, das Salzsäuresalz des Alkins, wird zur Gewinnung der Base in der bekannten Weise behandelt; die mit Stangenkali getrocknete Base siedet bei 194° ; die Ausbeute beträgt über 50 pCt. der theoretischen. Das spezifische Gewicht des in Wasser ziemlich leicht löslichen Alkins beträgt bei 0° 0.9456, bei 10° 0.9363.

Die Dampfdichte des Alkins wurde zu 4.79 gefunden, woraus sich als Molekulargewicht 138.31 ableitet. Berechnet ist für $C_8H_{17}NO$ 143.

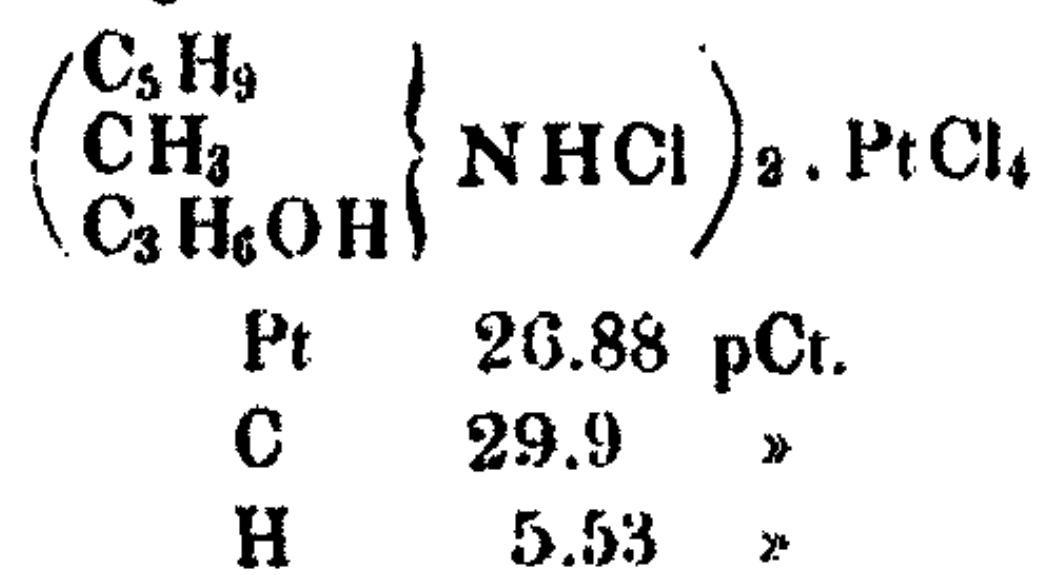
Piperpropylalkin verbindet sich unter starker Erwärmung mit Jodmethyl. Das Produkt ist eine farblose, etwas hygroskopische Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 142° schmilzt. Es hat die Formel $C_8H_{17}NO \cdot CH_3J$, wie aus folgendem Analysenresultate hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	37.61	37.89 pCt.
H	7.66	7.02 »

Beim Schütteln dieses Jodmethylats mit Chlorsilber wird alles Jod durch Chlor ausgetauscht. Die entstandene Verbindung giebt mit Goldchlorid und mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, welche analysirt wurden. Behandelt man das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jod durch Hydroxyl ersetzt; die entstandene Ammoniumbase $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6OH \end{matrix} \right\} NCH_3OH$ spaltet beim Destilliren Wasser ab und geht in ein methylylirtes Piperpropylalkin über, wie die Analyse des Platindoppelsalzes bewies. Es enthielt nämlich:

Pt	26.88 pCt.
C	29.76 »
H	5.78 »

Die Theorie verlangt für



Diese methylierte Base konnte aber nicht isoliert werden, da sie unter dem Einflusse von Kali in Methylpiperidin und Propylenglycol (?) zerfällt. Das erstere dieser Spaltungsprodukte, welches bei 106° siedet, giebt bei der Analyse die vom Methylpiperidin geforderten Zahlen:

Gefunden	Berechnet
72.59	72.72 pCt.
13.45	13.13 »

stimmt auch in seinen und seiner Salze Eigenschaften völlig mit $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_3$ überein.

Das Vorhandensein des anderen Spaltungsproduktes, des Propylenglycols oder des daraus entstehenden Propylenoxyds, durch eine Analyse zu constatiren, war ich leider durch Mangel an Material verhindert.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid gewann ich aus dem Piperpropylalkin einen neuen Aether, das Benzoylpiperpropylalkin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NC}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$. Man lässt die Reaktion am besten in absolut ätherischer Lösung vor sich gehen. Es scheidet sich beim allmählichen Zufügen der Benzoylchloridlösung ein blendendweisser Niederschlag aus, das Salzsäuresalz des Alkains. Letzteres wurde nicht isoliert. Das Salzsäuresalz giebt ein citronengelbes Pikrat von schönem Glanze, dem die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}) \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)_3$ zukommt.

	Gefunden	Berechnet
C	53.28	52.98 pCt.
H	5.60	5.04 »
N	11.72	11.76 »

Das Golddoppelsalz ist ein auffallend leichtes, canariengelbes Krystallpulver; es enthält:

Au	33.49	pCt.
C	30.62	»
H	4.03	»

besitzt somit die Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}) \end{array} \right\} \text{N}, \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, welche verlangt:

Au	33.50	pCt.
H	3.76	»
C	30.74	»

Eigenthümlich ist die Einwirkung von Brom auf das Piperpropylalkin resp. auf das Bromhydrat des Letzteren. Ich hoffte nach der Notiz Ladenburg's auf S. 154 dieses Jahrgangs dieser Berichte zu dem Bromhydrat eines gebromten Allylpiperidins in folgender Weise zu gelangen:

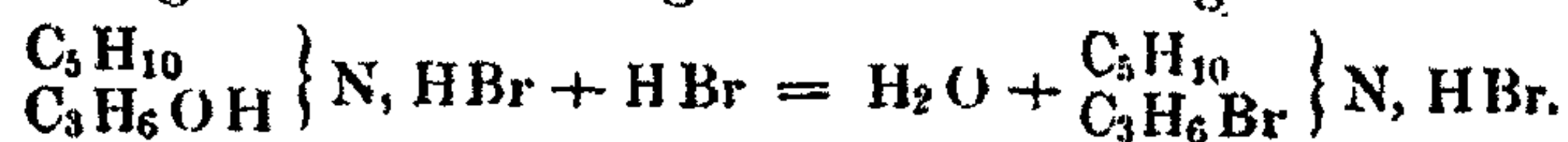


Ich arbeitete in gleicher Weise wie in dem citirten Aufsatz angegeben ist, und erhielt schliesslich aus dem Inhalte der Röhren, in denen die Einwirkung vor sich geht, farblose, durchsichtige, rechtwinklige, schöne Tafeln und Nadeln. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2$	f. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$
C	33.55	33.39	33.68	33.45 pCt.
H	6.23	6.18	5.27	5.92 »
Br	55.26	—	56.14	55.75 »
N	4.72	—	4.91	4.88 »

Aus dieser Zusammenstellung geht, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass der von mir gewünschte Körper, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2$, nicht entstanden war. Die von mir gefundenen Zahlen deuten weit eher auf die andere Formel, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$, welche letztere in weiterer Auflösung das Bromhydrat eines gebromten Propylpiperidins, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{Br} \end{array} \right\} \text{N, HBr}$, darstellt.

Diese Verbindung verhält sich aber offenbar zu dem bromwasserstoffsäuren Alkin ebenso, wie ein Bromür zum zugehörigen Alkohol. Es war deshalb zu erwarten, dass sie auch bei Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf das genannte Salz entstände. In der That bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Alkins mit conc. Bromwasserstoff auf 100—120° im geschlossenen Rohre die genannte Verbindung in reichlicher Menge:

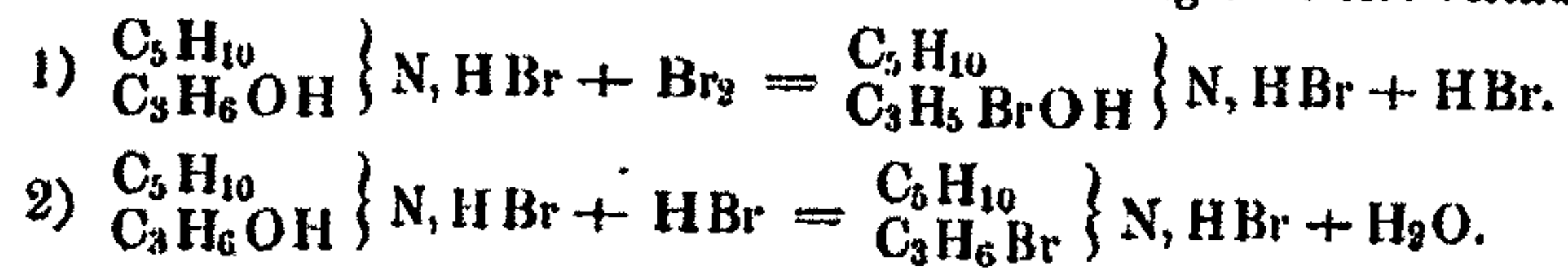


Sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die oben erwähnte Verbindung und giebt bei der Analyse dieselben Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$
C	33.66	33.45 pCt.
H	5.99	5.92 »

Wieso nun aber die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Brom auf das Bromhydrat des Alkins gebildet werden kann, vermag ich zur Zeit noch nicht zu erklären. Da die Ausbeute an reinem Produkt nur gering ist (aus 23 g bromwasserstoffsäurem Alkin erhielt

ich nur 12 g des erwähnten Bibromürs) und allerlei in Wasser sehr leicht lösliche, braune Nebenprodukte gebildet werden, so scheint es, namentlich bei dem erwiesenen Auftreten von freiem Bromwasserstoff, nicht undenkbar, dass die Reaktion in 2 Phasen folgender Art verläuft:



Die zweite Phase wäre ja einfach verständlich und naturgemäss. Für die erstere jedoch vermag ich einen experimentellen Beweis zur Zeit noch nicht zu erbringen.

Das eben discutierte Bibromür tauscht beim Schütteln mit Chlor-silber ein Atom Brom gegen ein Atom Chlor aus, man bekommt ein Chlorobromür, welches ich krystallisirt erhielt, und welches mit Platinchlorid und Au Cl_3 gut krystallisirende Doppelsalze, mit Pikrinsäure einen schwerlöslichen, schöne Nadeln bildenden Niederschlag erzeugt.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Bibromür, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$, führte ebensowenig zu befriedigenden Resultaten, wie die Behandlung des Piperaethylalkinbromürs mit dem genannten Agens¹⁾.

173. K. Buchka: Beitrag zur Kenntniss des Hämatoxylin und Brasilins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 21. März: mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

In dem letzten Hefte der Berichte²⁾ theilt Hr. Chr. Dralle eine Reihe von Versuchen mit, welche derselbe auf Veranlassung des Hrn. Lunge über das Hämatoxylin und das Brasilin angestellt hat. Hr. Dralle erhielt u. A. bei der Einwirkung von Brom auf das Hämatoxylin ein Dibromhämatoxylin, das in tiefrothen, spiessigen Krystallen aus essigsaurer Lösung sich abschied; und ferner bei der Einwirkung berechneter Mengen von Brom auf das Acetylhämatoxylin bei 100° ein ebenfalls krystallisirendes Tetrabrompentacetylhämatoxylin. Dahingegen gelang es Hrn. Dralle nicht, durch Einwirkung von Brom auf das Brasilin oder auf das Acetylbrasilin krystallisirbare Verbindungen darzustellen.

Es lässt sich indessen unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln leicht sowohl ein Monobromacetylbrasilin, wie auch ein

¹⁾ Diese Berichte XVII, 155.

²⁾ Diese Berichte XVII, 372.

Monobromacetylhämatoxylin gewinnen, und beide Verbindungen sind durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Wenn nun auch die Untersuchung dieser Körper zu einem Abschluss bisher nicht gelangt ist, so lasse ich doch eine kurze Beschreibung derselben hier folgen, um mir eine ungestörte Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

I. Monobromacetylhämatoxylin.

Ueber die Darstellung des Monobromacetylhämatoxylin berichtet ich schon im Februar 1883 in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ an die K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen und wies in dieser Mittheilung auch darauf hin, dass das Acetylhämatoxylin ein geeigneter Ausgangspunkt für ein weiteres Studium des Hämatoxylin zu sein scheine. Folgender Weg dient zur Darstellung der gebromten Verbindung.

5 g des Acetylhämatoxylin werden in Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung wird in der Kälte die gleiche Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, tropfenweise hinzugegeben. Es beginnt eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff, und nach einstündigem Stehen wird die gebromte Verbindung durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen, feinen Nadeln aus, die in Chloroform, Eisessig, Benzol löslich sind, und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 210° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7BrO_5(C_7H_3O)_5$
C	52.68	52.79 pCt.
H	4.15	3.89 »
Br	13.50	13.53 »

Beim Erhitzen mit Alkalien wird der Acetyläther verseift und das Bromhämatoxylin gebildet, das sich wie das Hämatoxylin in Kali- und Natronlauge mit blauer Farbe, in Ammoniak mit rother Farbe löst.

Anders verläuft die Einwirkung des Broms auf das Acetylhämatoxylin, wenn man dieselbe nicht in der Kälte, sondern unter Erwärmung vor sich gehen lässt.

Löst man das Acetylhämatoxylin in Eisessig, und lässt zu der siedenden Lösung eine Lösung von Brom in Eisessig hinzutropfen, so beginnt nach kurzer Zeit unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff eine reichliche Abscheidung eines dunkelroth gefärbten krystallisirten Körpers, welcher sich in Kalilauge mit rother, schnell schmutzig braun werdender Farbe löst. Ob dieser Körper identisch

¹⁾ Nachrichten v. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, 1883, S. 60.

ist mit dem von Dralle durch Einwirkung von Brom auf das Hämatoxylin in essigsaurer Lösung erhaltenen Dibromhämatoxylin muss die weitere Untersuchung lehren.

II. Monobromacetylbrasilin.

In gleicher Weise wie das Acetylhämatoxylin kann auch das Acetylbrasilin in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Brom in der Kälte in ein Monobromtetracetylbrasilin übergeführt werden.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es bei weitem schwerer löslich ist als das Acetylbrasilin, in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 203—204°.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_5BrO_4(C_7H_5O)_4$
C	54.15	54.03 pCt.
H	4.24	3.93 »
Br	14.89	15.00 »

Kalilauge verseift die Verbindung beim Erhitzen und löst das entstehende Brombrasilin wie das Brasilin mit rother Farbe.

Auch darin endlich verhält sich das Acetylbrasilin dem Acetylhämatoxylin ähnlich, dass bei Einwirkung des Broms auf dasselbe bei 100° schon die Bromirung weiter geht, und rothe Krystalle aus der Lösung ausgeschieden werden, die wahrscheinlich ein mehrfach bromirtes Brasilin sind. Die Untersuchung dieser gebromten Körper wird fortgesetzt. Desgleichen habe ich bereits seit längerer Zeit die Beziehungen des Hämatoxylin und Brasilins einerseits zu dem Hämatein und zum Brasilein andererseits zu untersuchen begonnen und behalte mir demnächstige, weitere Mittheilungen hierüber vor.

Göttingen, 20. März 1884.

174. Arthur Meyer: Ueber Lactosin, ein neues Kohlehydrat. (Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

O. Schmiedeberg (Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 12) beschrieb ein Kohlehydrat, welches dem aus Stärke dargestellten Dextrin in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich und wie dieses nur im amorphen Zustande bekannt ist, das Sinistrin. Dasselbe liefert bei Behandlung mit verdünnten Säuren Levulose und geringe Mengen eines inaktiven Zuckers, wodurch es sich von dem Dextrin wesentlich unterscheidet. Ich werde im Folgenden Mittheilungen über eine Substanz machen, welche dem Dextrin in ihren physikalischen Eigenschaften ebenfalls äusserst nahe steht und in physiologischer Beziehung

etwa dieselbe Rolle in der Pflanzenfamilie der Caryophyllaceen spielt wie das Inulin in der Pflanzenfamilie der Compositen. Auch der in Rede stehende Körper, welchen ich Lactosin nennen will, liefert bei der Spaltung keine Dextrose, sondern Lactose und eine neue, schwer krystallisirbare Zuckerart. Ausgezeichnet ist das Lactosin vor dem Dextrin und Sinistrin dadurch, dass es in Krystallen erhalten worden ist.

1. Darstellung des Lactosins.

Als Material zur Darstellung des Lactosins scheinen alle Caryophyllaceen dienen zu können, welche eine kräftige Wurzel besitzen; doch wird die Leichtigkeit der Reindarstellung des Kohlehydrates sehr von der Art der Pflanze abhängig sein, welche man benutzt. So war das Rohprodukt, welches ich aus der Wurzel von *Melandryum album* Grcke erhielt, viel unreiner als dasjenige, welches mir *Silene vulgaris* Grcke lieferte.

Silene vulgaris, eine in ganz Deutschland verbreitete, auf trockenen Rasenplätzen u. s. w. oft in grosser Menge vorkommende Pflanze, besitzt eine ziemlich dicke, leicht auf dem Reibeisen zu zerkleinernde Wurzel, welche vorzüglich im Herbste reich an Lactosin ist.

6000 g des durch Zerreiben erhaltenen Breies der im October gesammelten Wurzel von *Silene* wurde ausgepresst, wobei etwa 30 pCt. Saft resultirten. Dieser Saft wurde, um die grösste Menge der Protein-stoffe zu entfernen, mit dem gleichen Volumen Weingeist (von 95 Gewichtsprocenten) versetzt und 12 Stunden bei Seite gestellt. Von dem entstandenen Niederschlag wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat, mit dem dreifachen Volumen des ursprünglichen Saftes an Weingeist gemischt, 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das Ausgeschiedene wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filter in wenig Wasser gelöst und mit so viel Weingeist versetzt, dass das Lactosin sich als zähe Masse ausschied, welche mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Rohlactosin betrug 6.5 pCt. der frischen, etwa 20 pCt. der trocknen Wurzel.

Das Rohlactosin hinterliess beim Verbrennen 2.1 pCt. Asche. Es drehte in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes stark rechts, $(\alpha)_D$ war gleich $+156^\circ$. Der Körper selbst reducirte Fehling's Lösung bei kurzem Kochen kaum. Der aus 1 Theil des Rohlactosins durch Inversion mit Salzsäure erhaltene Invertzucker reducirte etwa so stark wie 1 Theil Dextrose. Die wässrige Lösung des Rohlactosins schäumte beim Schütteln und gab mit Bleiessig eine geringe Trübung; es war ihm wahrscheinlich etwas Saponin beigemischt.

Zur Reinigung des Rohproduktes wurden verschiedene Wege versucht. Von den vergeblich angewandten Methoden sei nur eine erwähnt. Die pulverisirte Substanz wurde mit 80procentigem Weingeist gekocht; die gesättigte, kochende Lösung wurde filtrirt und das Filtrat zum Erkalten bei Seite gestellt. Der Niederschlag, welcher entstand, war frei von Saponin, jedoch aschenreicher als das Rohprodukt, seine Drehung war höher als die des Rohlactosins. Eine wiederholt nach obiger Methode gereinigte Probe zeigte die spezifische Rotation $+170$ und enthielt 6 pCt. Asche.

Zweckmässig erwies sich die Reinigung der Substanz durch Bleiessig. Eine wässrige Lösung des Rohlactosins wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Von diesem durch die Verunreinigungen hervorgebrachten Niederschlag wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit einer genügenden Menge von Ammoniak versetzt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die in Wasser schwer lösliche Bleiverbindung des Lactosins wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. So wurde eine verdünnte Lösung des gereinigten Lactosins erhalten, welche concentrirt und heiss mit Alkohol vermischt wurde. Das durch den Alkohol ausgefällte Lactosin wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt und zuerst auf dem Dampfbade eingetrocknet, dann über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet.

Das so gereinigte Lactosin war aschenfrei. Es hatte alle chemischen Eigenschaften des unten beschriebenen krystallisirten Lactosins, besass aber ein geringeres Drehungsvermögen als das letztere. Die spezifische Drehung der bei 110° getrockneten Substanz betrug $+168^{\circ}$. Dieses, gegenüber der Rotation des krystallisirten Lactosins, geringe Drehungsvermögen ist kaum auf Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen, und es scheint fast, als existire der Körper, ebenso wie das Dextrin, in zwei Modificationen, welche hauptsächlich durch die Grösse ihres Rotationsvermögens differiren. Kocht man das gereinigte Lactosin mit Weingeist von 80 Volumenprocenten aus, so bleibt ein Produkt zurück, welches ein höheres Rotationsvermögen besitzt, als das gereinigte Lactosin; ebenso scheidet sich aus der kochend gesättigten, alkoholischen Lösung beim Erkalten Lactosin von höherer Rotation aus. Es wurde durch öfter wiederholte Behandlung des durch Bleiessig gereinigten Lactosins mit 80procentigem Weingeist ein Lactosin erhalten, dessen Rotationsvermögen $+190^{\circ}$ betrug.

Wurde Lactosin, dessen Drehungsvermögen $180-190^{\circ}$ betrug, ein bis drei Tage am Rückflusskühler mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge 80procentigen Weingeistes gekocht (350 Theile Weingeist von 80 Vol.-pCt. lösen etwa 1 Theil Lactosin), so krystallisirte dasselbe in schön ausgebildeten, kleinen, glänzenden Kryställchen.

2. Eigenschaften des krystallisirten Lactosins.

Die farblosen Krystalle bilden schon mit wenig Wasser eine vollkommen klare Lösung, welche im verdünnten Zustande leichtflüssig, im concentrirten dicklich, wie Dextrinlösung, erscheint und wie Dextrinlösung klebt. Beim Eintrocknen der Lösung bleibt eine glasartige Masse zurück, welche jedoch bei langem Stehen über Schwefelsäure undurchsichtig und leicht zerreiblich wird. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche über der Flamme bläht sich der Körper auf und verbrennt nach Ausscheidung von blasiger Kohle.

a) Verhalten der wässerigen Lösung des Lactosins gegen Reagentien:

Essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag.

Basisch essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag.

Essigsäures Blei und Ammoniak bewirken sofort eine Fällung.

Kalkwasser lässt die Lösung klar.

Concentrirte Fehling'sche Lösung wird beim kurzen Kochen mit Lactosinlösung nicht reducirt.

Wenn man 0.5procentige Lactosinlösung mit Fehling's Lösung, welche mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt ist, 7 Minuten lang zum Kochen erhitzt, so zeigt das Lactosin ein Reduktionsvermögen von 1.5, verglichen mit dem Reduktionsvermögen der wasserfreien Dextrose, welches dabei gleich 100 gesetzt ist.

b) Verhalten einer gesättigten Lösung des Lactosins in Weingeist von 50 Volumenprocenten:

Essigsäures Blei erzeugt in der weingeistigen Lactosinlösung keinen Niederschlag.

Bleiessig giebt einen Niederschlag.

Kalkwasser giebt einen Niederschlag.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Lactosins mit Alkohol bis zum Eintritt einer schwachen Trübung, und hebt man die letztere durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser wieder auf, so bringt eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in einem Weingeist, welcher ebenso viel Alkohol enthält wie die Lactosinlösung, in der letzteren einen Niederschlag hervor, welcher aus einer Kalium- oder Natriumverbindung des Lactosins besteht.

c) Krystallwassergehalt und elementare Zusammensetzung des Lactosins.

Die Krystalle lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam über Schwefelsäure völlig trocknen. Sie besitzen nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine Zusammensetzung, welche sich durch die Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ ausdrücken lässt.

Erhitzt man die Krystalle längere Zeit im trocknen Luftstrome bei 100° oder im Trockenkasten bei 110°, so verlieren sie das Krystallwasser. $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ soll beim Weggehen des Krystallwassers 3.5 pCt. Gewichtsverlust erleiden. Eine Probe der Krystalle verlor bei 100° 3.3 pCt., eine andere Probe verlor bei 110° 3.4 pCt. Wasser. Die Zusammensetzung der wasserfreien Krystalle stimmt mit derjenigen, welche das Lactosin zeigt, wenn man es erst in Wasser löst, dann im Dampfbade und zuletzt bei 110° wieder trocknet. Die Formel $C_{36}H_{59}O_{31}$ fordert folgenden Procentgehalt an Kohlen- und Wasserstoff:

C	43.64 pCt.
H	6.27 »

Eine Portion ganz reiner, wasserfreier Krystalle lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

C	43.40 pCt.
H	6.32 »

Eine Probe aschenhaltiger Krystalle (0.75 pCt. Asche), welche zum Vergleich aus Rohlactosin, durch Behandlung mit Alkohol, hergestellt war, ergab als Resultate zweier Analysen folgende, für aschenfreie Substanz berechnete Zahlen:

C	43.32	43.28 pCt.
H	6.5	6.45 »

d) Rotationsvermögen des Lactosins. Das spezifische Drehungsvermögen der in Wasser gelösten, krystallwasserfreien, reinen Substanz, $C_{36}H_{62}O_{31}$, berechnete sich nach den folgenden Daten auf + 211.7°.

$$p = 2.907$$

$$\alpha = + 12.47 \text{ (bei } 16^\circ)$$

$$l = 2$$

$$d \frac{17.5}{4} = 1.01283$$

$$(\alpha)_D = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d}$$

$$(\alpha)_D = + 211.7^\circ.$$

Die aschenhaltige Substanz, deren Elementaranalyse oben gegeben ist, zeigte die spezifische Rotation + 217 (berechnet auf aschenfreies Lactosin). Das Lactosin dreht also verhältnissmässig stark, sein Rotationsvermögen übersteigt dasjenige, welches das am stärksten drehende Dextrin zeigt, kommt demselben aber sehr nahe. Das Rotationsvermögen scheint von der Temperatur wenig abhängig zu sein. Birotation konnte nicht constatirt werden.

3. Inversion des Lactosins.

Nach verschiedenen Versuchen stellte sich folgendes Inversionsverfahren als zweckmässig heraus:

1 Theil Lactosin wurde in 100 Theilen Wasser gelöst, 1 Theil concentrirte Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch 4 Stunden hindurch am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde Kochdauer war stets etwa die Hälfte des Lactosins invertirt, dann schritt die Umwandlung langsamer vor. Die Flüssigkeit färbte sich bei der Inversion kaum gelblich. Das specifische Rotationsvermögen des durch Baryt von der Säure befreiten Invertzuckers betrug $+ 48.9^{\circ}$.

$$l = 2$$

$$\alpha = 5.3 \text{ (bei } 17.5^{\circ}\text{)}$$

$$k = 2.705$$

$$v = 50$$

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot k}$$

$$(\alpha)_D = + 48.9^{\circ}$$

Das Reduktionsvermögen des Invertzuckers war nur sehr wenig geringer als dasjenige der Dextrose; es betrug 99, wenn das Reduktionsvermögen der wasserfreien Dextrose als 100 angenommen wurde.

a) Untersuchung des Invertzuckers.

Eine grössere Quantität des Lactosins wurde invertirt. Die Invertzuckerlösung wurde durch Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Methylalkohol verdünnt. Die filtrirte Lösung wurde über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Krystallmehl ausgeschieden, welches auf ein Filter gebracht und mit Methylalkohol ausgewaschen wurde. Das Gewicht der ausgeschiedenen Krystalle betrug etwa 45 pCt. des Gewichts vom angewandten Lactosin. Das Krystallmehl wurde in 80procentigem Aethylalkohol gelöst und über Schwefelsäure wieder zur Krystallisation gebracht. Die entstandenen Krystalle waren völlig weiss und zeigten Aehnlichkeit mit denjenigen der Lactose aus Milchzucker. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, stimmten in der That ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denjenigen der Lactose überein.

α) Ueber die aus Lactosin erhaltene Lactose. Aus Milchzucker hergestellte Lactose schmolz bei 166° , ebenso der aus Lactosin erhaltene Zucker. Mit reiner Hefe ging sowohl die Milchzuckerlactose als die Lactosinlactose bei 30° in langsame Gährung über, und beide Zucker lieferten genau so viel Kohlensäure wie die Dextrose. Wurden Krystalle von Milchzucker- oder Lactosinlactose in 50procentigem Weingeist gelöst und wurde die Lösung mit einem Gemisch aus 1 Volum absolutem Alkohol und 1 Volum Bleiessig versetzt, so ent-

stand ein weisser Niederschlag; Dextrose gab unter denselben Umständen keine Fällung.

Das spezifische Drehungsvermögen des bei 110° getrockneten Zuckers berechnete sich aus den folgenden Daten zu + 81.2°:

$$p = 4.6822$$

$$d \frac{17.5}{4} = 1.0174$$

$$l = 2$$

$$\alpha = + 7.73 \text{ (bei } 17.5^\circ)$$

$$(\alpha)_D = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d}$$

$$(\alpha)_D = + 81.2.$$

Nach Meissl's Formel berechnet sich aus obigen Angaben das Rotationsvermögen der Milchzuckerlactose auf + 80.1. Die Differenz zwischen beiden Zahlen ist als sehr unbedeutend anzusehen, wenn man berücksichtigt, wie sehr man bei den Kohlehydraten bezüglich der Reindarstellung der Substanzen von den Beimengungen abhängig ist, die in den Mutterlaugen vorhanden sind.

Auch das Reduktionsvermögen des Zuckers stimmt sehr gut mit den besten Angaben, welche über die Reduktionsfähigkeit der Milchzuckerlactose existiren.

Der Versuch zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurde in folgender Weise ausgeführt: 0.38 g des Zuckers wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 20 ccm Fehling'sche Lösung wurden mit 80 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 29,4 ccm der Zuckerlösung versetzt und 7 Minuten im Kochen erhalten. Es erfolgte durch diese Zuckermenge genaue Reduktion der Kupferlösung, von welcher 20 ccm 0.104 g wasserfreie Dextrose zur Reduktion bedurften. Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen der Lactosinlactose auf 93.1, während Soxhlet 92.9 für Milchzucker angiebt.

β) Ueber den anderen Bestandtheil des Invertzuckers. Etwa die Hälfte des Invertzuckers bestand also aus Lactose. Die nach Abscheidung der Lactose zurückgebliebene Mutterlauge lieferte beim Verdampfen einen hygroskopischen Syrup, aus welchem sich keine Krystalle mehr erhalten liessen. Das Rotationsvermögen der eingetrockneten Mutterlauge war bedeutend geringer als dasjenige der Lactose.

Wurde der Syrup mit 95 procentigem Alkohol ausgekocht, so dass etwa noch die Hälfte der Trockensubstanz zurückblieb, so ging ein Zucker in Lösung, dessen spezifische Drehung ungefähr + 17° betrug.

Berücksichtigt man, dass etwa 45 pCt. Ausbeute an Lactose erhalten wurden und dass die spezifische Drehung des gesammten Invertzuckers zu + 48.9° bestimmt wurde, so liegt die Vermuthung nahe, dass 1 Molekül Lactosin durch Säuren in 1 Molekül Lactose, deren

Rotation $+ 81.2^{\circ}$, und 1 Molekül eines optisch indifferenten Zuckers, dessen Drehungsvermögen etwa $+ 17^{\circ}$ beträgt, gespalten wird. Ob diese Annahme richtig ist, lässt sich erst entscheiden, wenn es gelingt, den zweiten Zucker krystallisirt zu erhalten. Versuche, welche ich mit dem Reste meines Materials angestellt habe, scheinen zu zeigen, dass der Zucker krystallisirt, wenn man seine alkoholische Lösung lange Zeit über Kalk stehen lässt. Ich gedenke im nächsten Herbst wiederum Lactosin darzustellen und die Frage weiter zu verfolgen.

Pharmaceut. Institut der Universität Strassburg, 17. März 1884.

175. A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss des Dioxyretistens.

(Eingegangen am 24. März 1884.)

Anlässlich der Mittheilung des Hrn. Dr. E. Bamberger¹⁾ über Reten, glaube ich einige Beobachtungen über das Dioxyretistin mittheilen zu sollen, die schon vor mehreren Jahren gemacht worden sind und für die weiteren Untersuchungen Bamberger's wahrscheinlich etwas Interesse beanspruchen können. Gerade von dem Gedanken geleitet, dass das Dioxyretisten von chinonartiger Natur wäre und in seinen Verhältnissen mit dem Phenantrenchinon vieles Gemeinsames hätte, habe ich die Einwirkung des Baryumhydrates näher studirt und dabei gefunden, dass meine früheren Angaben über die dabei entstehenden Produkte berichtigt werden müssen. Einige Analysen des mehrmals umkrystallisirten, bei $191-192^{\circ}$ schmelzenden Körpers lassen nur die Wahl zwischen den beiden Formeln $C_{32}H_{28}O_4$ und $C_{32}H_{26}O_4$, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{32}H_{28}O_4$	$C_{32}H_{26}O_4$
C	81.0	80.8	80.7	81.0 pCt.
H	5.9	5.7	5.9	5.5 „

Ob die eine oder andere dieser Formeln die richtige ist, kann durch Analyse nicht entschieden werden. Doch scheint mir das Verhalten des Körpers zu Baryumhydrat in der Hitze mehr für die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ zu sprechen, wie weiter unten hervorgehen wird.

Das Dioxyretisten wurde mit dem 10fachen Gewichte wasserfreien Baryumhydrates destillirt, und das Destillat, ein Gemenge aus Oel und Krystallen, wurde durch Absaugen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in seine Bestandtheile zerlegt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 453.

Die Krystalle bildeten gelbe, breite Nadeln, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin.

Der Schmelzpunkt lag bei 90–91° C. Mit Wasserdämpfen waren sie flüchtig.

Analysen:

	Gefunden		Ber. für $C_{30}H_{26}O_2$
C	86.4	86.2	86.1 pCt.
H	6.5	6.6	6.2 »

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4$ mit ihrem 20fachen Gewichte an Zinkstaub erhitzt, gab eine reichliche Ausbeute von Reten:

1.8105 g lieferte 1.4655 g Rohprodukt, woraus nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0.9200 g bei 96° schmelzenden Reten lieferte.

Die Analyse ergab nämlich:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}$
C	92.2	92.3 pCt.
H	8.6	7.7 »

Die grosse Ausbeute an Reten aus der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ scheint eine sehr nahe Beziehung zwischen den beiden Körpern anzuzeigen. Theoretisch hätte die Ausbeute 56.0 pCt. sein sollen, faktisch ist es wenigstens 50.8 pCt. gewesen.

Ob und welche anderen Körper bei dieser Destillation mit Zinkstaub auftreten, ist nicht untersucht, wegen der Schwierigkeit, die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ in grösseren Mengen zu erhalten.

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ wurde nicht von Natriumbisulfit aufgenommen. Durch kochende, alkoholische Kalilauge erleidet sie keine merkbare Veränderung; aus der Lösung schieden sich grosse, gelbrothe Krystalle vom unveränderten Schmelzpunkte 91° aus.

Oxydationsversuch.

Die Verbindung wurde in Eisessig gelöst und Chromsäure so lange zugesetzt, bis die bei Verdünnung mit Wasser ausgeschiedenen Flocken nicht in kochendem Wasser schmolzen.

Nach durchgeführter Oxydation wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt und der erhaltene Niederschlag erst aus Eisessig und nachher aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt die Verbindung so in langen, hübschen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151–152°. Die Verbindung war unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Die Analyse führte zur Formel $C_{30}H_{22}O_4$.

	Gefunden		Theorie
	I.	II.	
C	80.5	80.9	80.7 pCt.
H	5.4	5.2	4.9 »

Dieses Produkt gab mit Zinkstaub erhitzt eine weisse, leicht erstarrende Substanz, die nach Umkrystallisiren aus Weingeist als kleine Blätter vom Schmelzpunkt 65—66° erhalten wurde. Das Material reichte nicht hin, die Zusammensetzung zu ermitteln, obwohl es von Interesse gewesen wäre zu finden, ob auch hier Roten auftrat, oder ein anderer Kohlenwasserstoff, vielleicht Diphenyl (Schmp. 70.5°).

Reduktionsversuch.

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ wurde in alkoholischer Lösung auf Wasserbad mit Natriumamalgam behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser ausgefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse verfilzte Nadeln von 134° Schmelzpunkt.

Um zu sehen, ob durch die sehr heftige Reaktion die Verbindung ganz oder theilweise einer tieferen Veränderung unterlag, habe ich einen Versuch gemacht, die Reduktion annähernd quantitativ zu verfolgen:

1.8495 g $C_{30}H_{26}O_2$ lieferte 1.7920 g der neuen Verbindung, was allerdings einen nahen Zusammenhang zwischen den beiden Körpern angiebt.

Analysen:

	Gefunden			Ber. für $C_{30}H_{32}O_2$
	I.	II.	III.	
C	84.6	84.8	84.6	84.9 pCt.
H	7.5	7.4	7.6	7.5 »

Dieser Körper wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht, die Lösung mit Alkohol versetzt und eingedampft. Aus der concentrirten, klebrigen Lösung setzten sich allmählich sternförmig gruppirte Krystalle ab, die über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. So wurden schliesslich weisse Krystallnadeln von 70° Schmelzpunkt erhalten.

Analysen:

	Gefunden		Berechnet für $[C_{30}H_{28}(OC_2H_3O)_2 - C_{20}H_{28}(OH.OC_2H_3O)]$
	I.	II.	
C	81.2	81.5	81.6 pCt.
H	7.0	7.0	6.8 »

Diese Acetylverbindung wäre also sehr complicirt zusammengesetzt. Es wäre als ein triacetylirtes Condensationsprodukt anzusehen. Vielleicht waren in den klebrigen Mutterlaugen dieser Substanz andere Acetylverbindungen enthalten.

Eine Analyse des nicht umkrystallisirten Körpers gab nämlich Zahlen, die für $C_{30}H_{30}(OC_2H_3O)_2$ stimmten.

Bei der Oxydation der Verbindung $C_{30}H_{32}O_2$ mit Kaliumdichromat in Eisessiglösung wurde $C_{30}H_{26}O_2$ leicht wieder erhalten. Das

selbe trat auch bei Lösung in alkoholischer Kalilauge ein, indem die Verbindung $C_{30}H_{32}O_2$ dabei zuerst unverändert auskrystallisirte, allmählich aber in der Flüssigkeit in die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ überging, was man am Schmelzpunkte und Aussehen wahrnehmen konnte.

Erhitzen mit Zinkstaub gab folgendes Resultat: 1.2245 g lieferte 0.9200 g Sublimat, das nach Umkrystallisiren aus Alkohol 0.5000 g Reten von 96° Schmelzpunkt gab. Dass es Reten war, ergibt sich aus der Analyse:

	Berechnet	Theorie
C	92.1	92.3 pCt.
H	8.1	7.7 "

Bei der Destillation mit Baryumhydrat wurde aus der Verbindung $C_{33}H_{36}O_4$ ausser $C_{30}H_{26}O_2$ auch ein braunes Oel erhalten, wie schon oben erwähnt wurde. Dieses Oel zeigte doch keinen constanten Siedepunkt, weshalb es in mehrere Fraktionen getrennt wurde. Die letzte Fraktion, deren Siedepunkt hoch über 360° lag, erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der bei näherer Untersuchung sich als ein Gemenge von Reten und der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ ergab. Somit trat auch bei der Destillation mit Baryumhydrat aus dem Dioxyretisten Reten auf.

Die beiden niedrigen Fraktionen des braunen Oeles wurden nochmals über Natrium destillirt, wobei eine schmierige Masse in der Retorte zurückblieb. Die niedrigste Fraktion war fast farblos und destillirte innerhalb der Temperaturen $290-310^\circ$, ohne einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Der Geruch war etwas brenzlich.

Analyse:	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{30}$
C	91.9	91.8 pCt.
H	8.3	8.2 "

Das Oel war somit ein Kohlenwasserstoff oder wahrscheinlicher ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit der empirischen Zusammensetzung $C_{28}H_{30}$.

Mit Jodwasserstoffsäure von 1.5 spec. Gewicht und rothem Phosphor 5 Stunden bis auf 195° erhitzt, blieb das Oel unverändert und siedete nachher wieder bei $290-310^\circ$.

Das specifische Gewicht des Oeles, nach Sprengel's Methode bestimmt, war bei 0° 1.0077, bei $+20^\circ$ 0.9923.

Um womöglich die Molekulargrösse des Dioxyretisten festzustellen und die Anzahl Wasserstoffatome im Molekül zu erfahren, versuchte ich das Dioxyretisten zu acetyliren. Der Körper wurde mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden auf 170° erhitzt;

dabei erhielt ich ein Gemenge von grossen, harten, grünen, rhombischen Krystallen und rothen, metallglänzenden Nadeln, welche mechanisch getrennt wurden, da die Trennung durch Lösung und Krystallisiren zu grosse Schwierigkeiten darbot. Die grünen Krystalle schmolzen bei 255—260°.

Analysen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$
	I.	II.	III.	
C	74.6	74.4	74.7	74.7 pCt.
H	5.2	5.1	5.0	5.2 »

Die andere Verbindung, die in rothen Nadeln krystallisirte, schmolz noch nicht bei 285°.

Analysen:

	Gefunden				Berechnet für $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	82.5	82.8	82.9	82.9	82.6 pCt.
H	5.6	5.5	5.4	5.3	5.4 »

Die Analyse stimmt also ziemlich gut für ein Anhydrid des Dioxyretistens, worin keine Acetylgruppe eingetreten ist.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindung



auch in rothen Krystallen auftreten kann, wie andererseits $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$ in grünen Nadeln auftritt, so dass die Farben, grün und roth, bei diesen Verbindungen nicht ganz charakteristisch sind und theils auf Flächenschimmer beruhen.

Beide Verbindungen sind sehr schwer löslich sowohl in Eisessig, wie auch in Benzol und Xylol. Beim Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenem Rohre auf 180° lösen sie sich dennoch und krystallisiren beim Erkalten wieder heraus.

Die Schwierigkeit, mit der sich die Verbindung $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$ bildet, scheint dafür zu sprechen, dass in Dioxyretisten keine Hydroxylgruppen ursprünglich vorhanden sind, dass es jedoch ganz wie das Chloranil, Gallein u. a. unter geeigneten Umständen Acetylgruppen aufnehmen kann, indem schon vorhandene Wasserstoffatome dabei als Hydroxylwasserstoff fungiren.

Die Versuche, die ich hier in aller Kürze mitgetheilt, haben, wie es scheint, dargethan, dass das Molekül des Dioxyretistens durch $C_{32}H_{22}O_4$ oder $C_{32}H_{26}O_4$ auszudrücken ist. Die Zusammensetzung der Verbindungen $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$ und $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$ scheint mir doch mehr für die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ zu sprechen. Jedenfalls wird es nöthig sein, auch durch die Formel der nahen Beziehung zwischen dem Dioxyretisten und seinen Derivaten einerseits und dem Reten andererseits Rechnung zu tragen, was durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ nicht geschehen kann.

Die von Hrn. Dr. Bamberger erhaltenen Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ und $C_{15}H_{16}O$ sind vielleicht identisch mit den von mir oben beschriebenen $C_{30}H_{26}O_2$ und $C_{30}H_{32}O_2$, was nicht aus der Mittheilung ersichtlich ist, da Bamberger keine Eigenschaften seiner Körper angegeben hat.

Uebrigens will ich jetzt nicht weiter die rationelle Auffassung des Dioxyretistens besprechen, hoffe nur, dass es Hrn. Bamberger gelingen werde, seine erfolgreich begonnenen Arbeiten zum erwünschten Ziel zu führen.

Upsala, den 22. März 1884. Universitätslaboratorium.

176. F. Raschig: Ueber die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelmetalle.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Ich habe kürzlich die Reaktionen untersucht, welche vorgehen, wenn man Lösungen von Kupferchlorür und von Kupferchlorid mit frisch gefällten Schwefelmetallen zum Sieden erhitzt, und theile im Folgenden kurz die Resultate mit, indem ich mir eine ausführliche Mittheilung der Versuche vorbehalte. Eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium giebt mit den untersuchten Schwefelmetallen FeS , CoS , ZnS , CdS , PbS , Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 die Chloride dieser Metalle und Kupfersulfür; sind die Chloride in wässriger Lösung nicht beständig, wie beim Wismuth und Zinn, so fallen deren Zersetzungsprodukte mit dem Kupfersulfür nieder. Verdünnte Lösungen von Kupferchlorid setzen sich mit denselben Schwefelmetallen zu Kupfersulfid und den Metallchloriden um, nur beim Zinnsulfür wird Kupfersulfür und Zinnchlorid gebildet, gemäss dem Umstande, dass Zinnoxysalze mit Kupferchlorid Zinnoxidverbindungen und Kupferchlorür geben. Das so entstandene Kupfersulfid resp. Sulfür wird durch das überschüssig angewandte Kupferchlorid oxydirt, wobei das Kupfer stärker angegriffen wird wie der Schwefel, so dass etwas freier Schwefel entsteht, doch wird auch von letzterem ein Theil in Schwefelsäure übergeführt. Das bei der Oxydation gebildete Kupferchlorür löst sich theils in dem Chlorid unter Braunfärbung desselben auf, theils findet es sich im Niederschlage und schützt diesen vor der weiteren oxydirenden Wirkung des Chlorids. Sind dagegen Körper vorhanden, welche das Kupferchlorür leicht lösen, wendet man also eine salzsaure oder mit Kochsalz versetzte Lösung von Kupferchlorid an oder auch nur eine concentrirte, wässrige Lösung, welche ebenfalls beträchtliche

Mengen von Kupferchlorür aufnimmt, so wird das nun nicht mehr durch einen Niederschlag von Kupferchlorür geschützte Schwefelkupfer fast vollständig zu Kupferchlorür und Schwefelsäure oxydirt; nur ein geringer Theil des Schwefels pflegt zurückzubleiben.

Ein von den genannten Schwefelmetallen abweichendes Verhalten zeigt das gefüllte Quecksilbersulfid; es giebt mit Kupferchlorür ein gelbes Additionsprodukt von der empirischen Formel HgSCuCl ; derselbe Körper entsteht auch mit dem schon bekannten Quecksilbersulfid-Quecksilberchlorid $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ und mit freiem Schwefel gemischt, wenn man eine verdünnte Kupferchloridlösung mit gefülltem Quecksilbersulfid kocht. Bei Anwendung concentrirter Kupferchloridlösung tritt auch hier, wie schon von Karsten und Rammelsberg gezeigt ist, fast vollständige Oxydation ein.

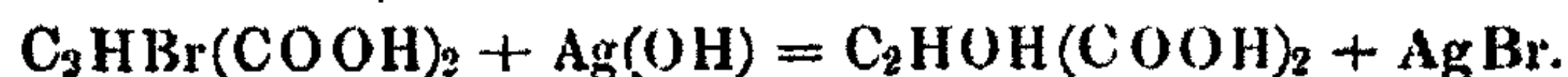
Berlin, Zweites chemisches Institut der Königl. Universität.

177. E. Scherks: Ueber Oxymaleinsäure.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Bourgoïn in einer kurzen Mittheilung¹⁾ die Darstellung und Eigenschaften der Oxymaleinsäure beschrieben. Wegen ihrer nahen Beziehungen zur Maleinsäure selbst, ist die Oxymaleinsäure theoretisch interessant. Ihre Existenz als wahre Oxysäure wäre ein Beweis mehr für die heute ziemlich allgemein angenommene Ansicht über die Constitution der Maleinsäure. Hr. Prof. Fittig veranlasste mich daher die Versuche von Hrn. Bourgoïn zu wiederholen und die Oxymaleinsäure näher zu untersuchen.

Hr. Bourgoïn giebt an, dass er monobrommaleinsaures Kali mit Silberoxyd schüttelte, wodurch dasselbe in oxymaleinsaures Salz verwandelt wird:



Das Kalisalz der Oxysäure wird in das Bleisalz verwandelt und das letztere mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freie Säure kann nun mit Aether ausgeschüttelt werden und bleibt nach Verdunsten des letzteren in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln zurück. So weit Hr. Bourgoïn.

Ich stellte mir die nöthige Brommaleinsäure nach der Angabe von Petri²⁾ aus Dibrombernsteinsäure durch mehrstündiges Kochen

¹⁾ Compt. rend. 76. 1261.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195. 62.

derselben in wässriger Lösung am Rückflusskühler dar. Der Schmelzpunkt (128°) und eine Brombestimmung überzeugten mich von der Reinheit meines Ausgangsmaterials.

Ich stellte nun mit dieser Säure einige Versuche genau nach den Angaben Bourgoïn's an. 5 g der Säure wurden mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und hierauf mit der nöthigen Menge frisch gefällten Silberoxyds zusammengebracht. Es wurde nun wiederholt geschüttelt und stehen gelassen. Zu meiner Verwunderung hatte sich jedoch das Silberoxyd auch nach häufigem Umschütteln und stundenlangem Stehenlassen sichtlich kaum verändert. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche nur das fragliche oxymaleïnsaure Salz enthalten sollte, wurde mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit SH_2 zersetzt und die freie Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure blieb nun allerdings in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln zurück, die jedoch schon dem Ansehn nach grosse Aehnlichkeit mit der Brommaleïnsäure und bei der qualitativen Untersuchung einen bedeutenden Bromgehalt zeigten. Der Schmelzpunkt wurde zu 128° gefunden, und eine quantitative Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0.4735 g Substanz gaben 0.4538 g AgBr d. i. 0.1931 g Br was 40.78 pCt. entspricht, während die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4$ 41.02 pCt. verlangt. Die angewandte Brommaleïnsäure blieb also unverändert, mochte ich nun auch die Versuchsbedingungen verändern, wie ich wollte, das Ergebniss blieb immer gleich. Die Abscheidung von Bromsilber war immer so gering, dass an eine vollständige Ersetzung des Brom durch Hydroxyl nicht zu denken war.

Schliesslich versuchte ich Silberoxyd auf die freie Säure einwirken zu lassen. Das Silberoxyd löst sich erst in der Säure vollkommen auf, und kocht man dann die Lösung des gebildeten Silbersalzes am Rückflusskühler, so scheiden sich geringe Mengen Bromsilber ab; der grösste Theil des Salzes bleibt jedoch auch bei tagelangem Erhitzen unverändert.

Ich kann also nur constatiren, dass es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, Oxymaleïnsäure zu erhalten, und dass die Existenz derselben fraglich geworden ist. Den Widerspruch aber zwischen den Angaben Bourgoïn's einerseits und dem Ergebniss meiner Versuche andererseits kann ich mir nicht erklären.

Strassburg i./E., den 14. März 1884.

Chem. Laboratorium von Prof. Fittig.

178. Karl Elbs: Notizen über einige Reaktionen des Triphenylmethylbromides.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium, Abtheilung Claus.]
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Giesst man eine Lösung von Triphenylmethylbromid in Schwefelkohlenstoff zu einer alkoholischen Lösung von Rhodan ammonium, erwärmt, bis aller Schwefelkohlenstoff verdampft ist und versetzt mit viel Wasser, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag von rohem Triphenylmethylrhodanid. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht löslich; aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform krystallisirt sie in röthlichweissen, diamantglänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt des Rhodanides liegt bei 137°C .; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch; in hoher Temperatur destillirt es unzersetzt; selbst wenn die Dämpfe über eine Schicht fast glühender Soda streichen müssen, tritt nur unvollkommene Spaltung ein.

2. Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid liefern mit Triphenylmethylbromid schön krystallisirende schwefelhaltige Körper, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

3. Mittelt Cyankalium erhält man aus dem Bromid eine sehr gute Ausbeute an Triphenylacetonitril, welches E. und O. Fischer schon früher auf anderem Wege dargestellt haben¹⁾.

Eine alkoholische Lösung des Nitriles wird durch Zink und Salzsäure sehr langsam, aber vollständig übergeführt in salzsaures Triphenyläthylamin, welches sich in Alkohol sehr leicht, in Wasser kaum löst, in Nadeln krystallisirt und bei 247°C . schmilzt. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus seiner heissen, alkoholischen Lösung in grossen, orangegelben Nadeln ab. Durch Zersetzung mit Kalilauge gewinnt man aus dem salzsauren Salz das Triphenyläthylamin. Die Base hat den Schmelzpunkt 116°C ., löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether und ist sehr krystallisationsfähig. Soweit die bisher ausgeführten Versuche erkennen lassen, ist das Amin sehr beständig und zeigt keine Neigung, unter Wasseraufnahme sich zu spalten, wie das Triphenylmethylamin.

4. Ein Versuch, dem Bromid mit Natrium das Brom zu entziehen und dadurch zu dem Hexaphenyläthan zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Selbst wenn man die Lösung des Bromides in Benzol mit Natrium kocht, findet nur unbedeutliche Einwirkung statt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 260.

Schmilzt man Triphenylmethylbromid mit Magnesiumpulver, so tritt energische Bromwasserstoffentwicklung ein, und man erhält als Hauptprodukt Phenylendiphenylmethan, wie es schon beim Erhitzen des Bromides für sich allein entsteht.

Wendet man statt Magnesium Kupferpulver an, so entweicht nur eine ganz geringe Menge Bromwasserstoff; das Reaktionsprodukt ist ein Gemenge mehrerer krystallisirbarer Körper.

5. Aluminiumchlorid reagirt mit einer Lösung von Triphenylmethylbromid in Benzol nur träge in der Kälte; erst beim Erwärmen tritt nennenswerthe Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die braune Masse wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt. Ausser einem hellgelben Harze wurde nur Triphenylcarbinol gewonnen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob der grösste Theil des Bromides von Chloraluminium nicht angegriffen wurde und bei der Behandlung mit Wasserdampf Carbinol und Bromwasserstoff lieferte; oder ob bei der Reaktion ein Körper entsteht, der unter solchen Umständen als Spaltungsprodukt Carbinol erzeugt.

Ich bitte, mir die Bearbeitung der angedeuteten Umsetzungen des Triphenylmethylbromides für einige Zeit zu überlassen.

179. Karl Elbs: Ueber Amidoderivate des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sommer vorigen Jahres berichtete ich über einige mittels Chlorpikrin ausgeführte Synthesen und beschrieb im Anschlusse hieran die Einwirkung von Ammoniak auf Triphenylmethylbromid¹⁾.

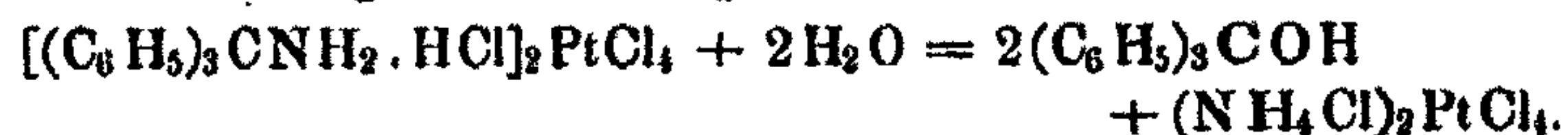
Eine von Otto Nauen im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ gemachte Mittheilung »über Triphenylmethylamin« berücksichtigt diese meine Versuche nicht, was mich veranlasst, schon jetzt die Resultate einer noch nicht zum Abschluss gebrachten Arbeit zu veröffentlichen.

An meinen früheren Angaben habe ich nichts zu ändern. Dagegen kann ich nun den Grund angeben, weshalb meine damaligen Analysen des Platindoppelsalzes einen zu niedrigen Platin- und Kohlenstoffgehalt und einen zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben für einen Körper von der Zusammensetzung: $[(C_6H_5)_3CNH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1274.

²⁾ Diese Berichte XVII, 442.

Das Doppelsalz zersetzt sich nämlich beim Trocknen in der Wärme nach folgender Gleichung:



Diese Umsetzung geht sehr leicht vor sich; filtrirt man z. B. eine alkoholische Lösung der Verbindung in kaltes Wasser, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der aber schon zum grössten Theile aus Zersetzungsprodukten besteht. Mit Aether lässt sich der gelben Masse zuerst Triphenylcarbinol entziehen, hierauf mit Alkohol das noch unzersetzte Doppelsalz; der krystallinische Rückstand besteht aus Ammoniumplatinchlorid.

Weit beständiger ist das salzsaure Triphenylmethylamin; allein auch diese Verbindung spaltet sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, namentlich wenn dieselbe freie Säure enthält, theilweise in Triphenylcarbinol und Chlorammonium; versucht man der Reinigung halber das Salz aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, so bleibt stets ein unlöslicher Rückstand von Carbinol zurück.

Eigenthümlich ist die schon in meiner früheren Mittheilung erwähnte Thatsache, dass das salzsaure Salz aus seiner Lösung durch rauchende Salzsäure fast völlig unverändert ausgefällt wird, während es von verdünnter Salzsäure ziemlich rasch zersetzt wird.

Mischt man ätherische Lösungen von Oxalsäure und Triphenylmethylamin, so erhält man das oxalsäure Salz in Form eines blendend weissen Niederschlages; die Verbindung ist in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer löslich; beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, harten, körnigen Krystallen ab, welche bei 253° C. schmelzen.

Aus reinem Triphenylmethylbromid lässt sich das Triphenylmethylamin sehr einfach darstellen; man leitet durch die Lösung des Bromides in Benzol zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde lang trockenes Ammoniakgas, dann Wasserdampf; das Benzol destillirt ab, das gebildete Bromammonium löst sich im Wasser, und das freie Amin bleibt als gelbliches Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten wird. Die Ausbeute an krystallisirter Base beträgt 90 pCt. Einer der Gründe, weshalb Hr. Nauen eine wesentlich geringere Menge erhielt, dürfte wohl der sein, dass er das salzsaure Salz zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte, wobei ja partielle Zersetzung in Carbinol und Chlorammonium eintritt.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Triphenylmethylamins etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhaftere Stickstoffentwicklung und reines Triphenylcarbinol scheidet sich aus.

In rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 löst sich das freie Amin leicht auf; setzt man später Wasser zu, so erhält man einen weissen Niederschlag von reinem Carbinol; dasselbe gilt für concentrirte Schwefelsäure; Pyroschwefelsäure dagegen erzeugt eine Sulfonsäure, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf das Triphenylmethylamin erhält man das salzsaure Triphenylmethylbenzylamin. Dasselbe krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 249° C., und ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Ueberschüssiges Ammoniak scheidet daraus die freie Base ab, welche in Alkohol und Aether leicht sich löst, in Prismen krystallisirt und bei 110° C. schmilzt.

Triphenylmethylanilin.

Man erhält diese Base, wenn man zu einer Lösung von Triphenylmethylbromid in Benzol überschüssiges Anilin zusetzt und mit Dampf destillirt, als gelbliches Harz, welches nach dem Erkalten krystallinisch wird.

Durch einmaliges Umkrystallisiren gewinnt man die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 146° C. Alkohol löst dieselben schwer, Aether leichter, Benzol sehr leicht. Eine Elementaranalyse der Substanz hatte folgendes Ergebniss:

Ber. für $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$		Gefunden
C	89.5	89.2 pCt.
H	6.3	6.6 »

Die Salze des Triphenylmethylanilins spalten sich noch leichter unter Wasseraufnahme als diejenigen des Triphenylmethylamins. Als die ätherische Lösung der Base mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt wurde, gerieth der Aether sofort in's Sieden, und es bildete sich ein weisser Niederschlag. Derselbe war sehr leicht löslich in Wasser und erwies sich hierdurch und durch seinen Schmelzpunkt 194° C. als salzsaures Anilin. Dem entsprechend krystallisirte beim Eindunsten der ätherischen Lösung Triphenylcarbinol.

Die alkoholische Lösung des Triphenylmethylanilins liefert auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag, der aus reinem Anilinplatinchlorid besteht. Der Platingehalt betrug:

Ber. für $(C_6H_5NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	32.8	32.6 pCt.

Selbst aus ätherischer Lösung gelang es bisher noch nicht, das Doppelsalz rein zu erhalten; stets waren schon Spuren von Zersetzungsprodukten beigemischt.

Benzylchlorid wirkt nur schwer auf Triphenylmethylanilin ein, und es konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt erzielt werden.

Nitrosotriphenylmethylanilin erhält man, wenn man eine ätherische Lösung des Amins mit überschüssigem Amylnitrit versetzt. Dieser Körper krystallisirt in fast farblosen, concentrisch gruppirten Prismen; so lange er noch nicht völlig rein ist, färbt er sich an der Luft zuerst gelbgrün, dann roth und schliesslich braun; schon bei 90° C. explodirt er mit grösster Heftigkeit. Im Zustande vollkommener Reinheit ist die Nitrosoverbindung luftbeständig und schmilzt bei langsamem Erwärmen gegen 156° C., wobei sie heftig aufschäumt und sich blutroth färbt; erhitzt man rasch, so tritt bei 150° C. schwache Verpuffung unter Kohleabscheidung ein. Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol lösen den Körper nur wenig, Aether fast gar nicht. Sehr interessant ist seine Spaltung durch Platinchlorid. Eine Lösung des Nitrosamins in Benzol giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, der sich durch qualitative und quantitative Prüfung als Diazobenzolplatinchlorid erwies:

Ber. für $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.1	30.7 pCt.

Es hat also Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2(C_6H_5)_3CNNO C_6H_5 + PtCl_4, 2HCl = 2(C_6H_5)_3COH + (C_6H_5NNCl)_2PtCl_4.$$

In der That wurde durch Abdampfen des Benzols krystallisirtes Triphenylcarbinol gewonnen.

Anilin löst das Nitrosotriphenylmethylanilin leicht auf; setzt man Chlorzink zu, erwärmt gelinde, giesst dann Kalilauge hinzu und destillirt mit Dampf, so erhält man in Form eines dunkelblauen Pulvers eine Base, deren salzsaures Salz in metallgrün glänzenden Nadeln krystallisirt, welche sich in Wasser mit intensiv rother Farbe lösen; das Platindoppelsalz bildet ein schwarzrothes Pulver.

Von concentrirter Schwefelsäure wird Triphenylmethylanilin in Carbinol und schwefelsaures Anilin gespalten, von geschmolzener Pyroschwefelsäure dagegen glatt sulfonirt, wenn man die Temperatur nicht über 60° C. steigen lässt.

Die freie Sulfonsäure, sowie ihre bisher untersuchten Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Baryumsalz erhält man am leichtesten rein durch Eingiessen seiner concentrirten wässerigen Lösung in Alkohol; es stellt dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar, welcher beim Trocknen im Dampfschrank zu einer honiggelben Masse zusammenbackt.

Die Analyse des Salzes erwies, dass Triphenylmethylanilintetrasulfonsaures Baryum vorliegt.

	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₃ CNHC ₆ H ₄ (SO ₃) ₄ Ba ₂	Gefunden
Ba	29.6	29.3 pCt.
S	13.8	13.7

Mit den gewöhnlichen Metallen bildet die Sulfonsäure sehr leicht in Wasser lösliche Salze.

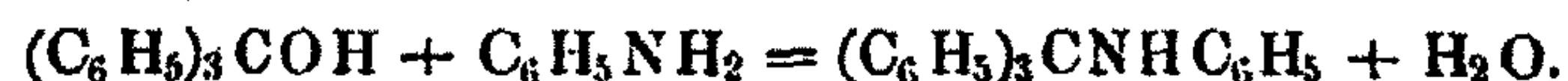
Das Kupfersalz kann man durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung in moosgrünen, blumenkohlartigen Massen erhalten. Anbei das Resultat einer Kupferbestimmung:

	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₃ CNHC ₆ H ₄ (SO ₃) ₄ Cu ₂	Gefunden
Cu	16.2	16.6 pCt.

Die Sulfonsäure ist in wässriger saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orange-gelb.

Wenn man die Lösung des triphenylmethylanilintetrasulfonsauren Baryums in verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt und Natriumnitrit zusetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und in Lösung bleibt ein sehr leicht in Wasser lösliches Natriumsalz, das beim Verdunsten krystallisiert, beim Erhitzen verpufft, aber noch nicht vollständig vom essigsauren Natrium getrennt werden konnte; sämtliches Baryum des angewandten Barytsalzes wird als Baryumsulfat abgeschieden.

Es lag nahe, zu versuchen, das Triphenylmethylanilin aus Anilin oder Anilinsalzen und Triphenylcarbinol durch Wasserentziehung herzustellen:



Bisher ist es noch nicht gelungen, eine Umsetzung im Sinne vorstehender Gleichung herbeizuführen; stets bildeten sich complicirter zusammengesetzte Basen.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Claus hat es Hr. Otto Wittich übernommen, im hiesigen Universitätslaboratorium die drei Triphenylmethylnoluidine und ihre Derivate zu untersuchen.

Triphenylmethyl-*o*-Toluidin.

Die Darstellung dieser Verbindung wird analog derjenigen des Triphenylmethylanilins ausgeführt. Es entsteht bei der Reaktion in geringer Menge ein schwarzer Farbstoff, der sich jedoch durch Umkrystallisiren des Rohproduktes entfernen lässt. Aus ätherischer Lösung

gewinnt man die Base in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 142° C.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	89.4	89.6 pCt.
H	6.6	6.9 »

Die Darstellung von Salzen ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil äusserst leicht Spaltung eintritt in Triphenylcarbinol und die entsprechenden Salze des Orthotoluidins.

Triphenylmethyl-*p*-Toluidin.

Aus Triphenylmethylbromid und Paratoluidin erhält man nach früher angegebener Methode diese Base, welche beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in schönen, flächenreichen Krystallen sich ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 177° C. Die Analyse lieferte auf die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	89.4	89.5 pCt.
H	6.6	6.8 «

Die Salze des Triphenylmethyl-*p*-Toluidins sind ebenso wenig beständig wie diejenigen der Orthoverbindung.

Behufs Darstellung des Nitrosamins wird zur ätherischen Lösung der Base ein Ueberschuss von Amylnitrit gesetzt. Nach einiger Zeit bilden sich grosse, flache Prismen von gelblicher Farbe, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich sind und bei 145—148° C. schmelzen unter Rothfärbung und lebhafter Stickstoffentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung erwies, dass die Substanz Nitrosotriphenylmethyl-*p*-Toluidin ist.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\text{NNO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	Gefunden
N	7.4	7.8 pCt.

Auffallen müssen zwei Eigenthümlichkeiten dieses Nitrosokörpers: er schmilzt um 8—10° C. niedriger als die entsprechende Anilinverbindung und verpufft nicht beim Erhitzen wie die letztere.

180. R. Nietski und Th. Benckiser: Ueber die Acetyl-
derivate aromatischer Amidosulfosäuren.

(Eingegangen am 26. März.)

Behandelt man Sulfanilsäure mit Essigsäureanhydrid, so findet selbst bei anhaltendem Kochen des Gemisches keine merkliche Einwirkung statt. Ersetzt man jedoch die freie Sulfanilsäure durch eines ihrer Salze, z. B. das Natronsalz, so geht letzteres beim Erhitzen auf 140° in Lösung, und beim Erkalten entsteht eine zähflüssige, nicht krystallisierende Masse.

Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Probe dieses Produktes, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Natriumnitrit, so bewirkt das Produkt in alkalischer Naphtollösung keine Farbenbildung. Es ist somit keine Diazoverbindung gebildet.

Salzsäure fällt selbst aus der concentrirten Lösung keine Sulfanilsäure, kochte man aber die Lösung kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirte beim Erkalten reichlich Sulfanilsäure aus.

Ohne Zweifel war hier das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure gebildet. Die große Löslichkeit dieses Körpers erschwert einigermaßen seine Reinigung. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung des Natronsalzes mit Alkohol und darauf vorsichtig mit Aether, so scheidet sich das Salz in Form von kleinen, farblosen Prismen ab. Es ist uns jedoch nicht gelungen, dasselbe völlig rein zu erhalten, und die Analyse hat uns immer nur annähernde Zahlen geliefert (berechnet für $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 9.7 pCt. Natrium und 13.5 pCt. Schwefel, gefunden 9.11 pCt. Natrium und 12.4 pCt. Schwefel). Die Zusammensetzung des Körpers geht jedoch zur Genüge aus seiner Bildung und aus seiner glatten Spaltung in Essigsäure und Sulfanilsäure, welche er beim Kochen mit Säuren erleidet, hervor. Das acetylsulfanilsaure Natron ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wir haben aus den entsprechenden Sulfanilsäuresalzen noch das Blei- und das Baryumsalz der Acetylsulfanilsäure dargestellt. Letzteres ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, scheidet sich jedoch beim Versetzen seiner Lösung mit Alkohol in Form einer allmählich krystallinisch werdenden Gallerte aus.

Die freie Acetylsulfanilsäure haben wir bis jetzt nicht in fester Form erhalten können. Scheidet man sie aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ab, so zersetzt sie sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung fast vollständig in Essigsäure und Sulfanilsäure.

Diese geringe Beständigkeit der Acetylsulfanilsäure, im Vergleich zu ihren Salzen, sowie der Umstand, dass Essigsäureanhydrid auf freie Sulfanilsäure nicht einwirkt, gaben zu einigen theoretischen Spekulationen über die Natur der letzteren Anlass.

Man könnte aus diesen Thatsachen schliessen, dass die Sulfanilsäure $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ im freien Zustande nicht existirt, sondern dass in ihr die Sulfogruppe mit der Amidogruppe eine Bindung eingeht, und hier gewissermaassen eine Salzbildung eintritt. Es lässt sich dieses durch nachstehende Formel anschaulich machen:



Ein solcher Körper kann durch Essigsäureanhydrid ebensowenig acetylirt werden, wie beispielsweise schwefelsaures Anilin. Im Natronsalz $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ dagegen liegt die Amidogruppe frei und wird deshalb mit Leichtigkeit acetylirt, ebenso wie dieses beim freien Anilin der Fall ist. Setzt man aus dem gebildeten Salz die Säure in Freiheit, so wirkt der vorhandene Sulforest auf die Acetylamidogruppe beim Erwärmen verseifend, gerade wie es bei Einwirkung einer Mineralsäure auf Acetanilid der Fall ist.

Wir haben nach und nach eine grössere Anzahl von acetylirten Amidosulfosäuren dargestellt. Die Metaamidobenzolsulfosäure, die Sulfosäuren des Ortho- und Paratoluidins sowie des α -Naphthylamins (Naphthionsäure von Piria) liessen sich in Form ihrer Salze mit grosser Leichtigkeit acetyliren. Die Sulfosäure des Orthotoluidins zeigte hier in sofern ein von den übrigen Säuren abweichendes Verhalten, als sie schon im freien Zustande beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat überging.

Es lässt sich diese Verschiedenheit um so schwieriger erklären, als in dieser Säure, ebenso wie in der Sulfanilsäure, die Amidogruppe zur Sulfogruppe in der Parastellung steht.

Wiesbaden, im März 1884.

181. Th. Zincke: Ueber zwei isomere Phenylmethylglycole. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor längerer Zeit habe ich Versuche mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dass sich aus einem einheitlichen Stilbenbromid oder Chlorid zwei verschiedene zweiwerthige Alkohole — das Hydro- und Isohydrobenzoïn — darstellen lassen, welche durch dieselbe Formel,

durch $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$ ausgedrückt werden müssen¹⁾. Aehnliche Ver-

suche habe ich dann später in Gemeinschaft mit C. Wachendorff

¹⁾ Diese Berichte X, 999 und Ann. Chem. Pharm. 198, 128 und 129.

und A. Breuer mit dem Styrolenbromid $C_6H_5CHBrCH_2Br$ angestellt¹⁾; aus diesem Bromid konnte aber nur ein einziger zweiwerthiger Alkohol, der Styrolenalkohol oder das Phenylglycol, dargestellt werden; derselbe schliesst sich in seinem allgemeinen Verhalten an die Hydrobenzöine an.

Für die Isomeriefrage haben diese Versuche, so sehr auch sonst der erhaltene Styrolenalkohol Interesse verdiente, somit keine weiteren Beiträge geliefert, und habe ich deshalb in Gemeinschaft mit A. Hebebrand ein anderes Dibromid, welches dem Stilbenbromid näher steht als das Styrolenbromid, in Untersuchung gezogen, nämlich das

Dibromid, $C_6H_5---CH.Br$
 $CH_3---CH.Br$ welches, wie Radziszewski²⁾ gezeigt

hat, durch Bromiren von Propylbenzol in der Wärme erhalten werden kann.

Das Propylbenzol wurde nach der von Fittig angegebenen Methode erhalten; die Ausbeute ist eine recht gute und das Produkt nach einmaligem Destilliren über Natrium völlig rein. Zur Darstellung des Dibromids wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Styrolenbromids aus Aethylbenzol; die Ausbeute bleibt beträchtlich hinter der berechneten zurück³⁾, da grössere Quantitäten von öligen Nebenprodukten entstehen, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol und Auspressen entfernt werden müssen.

Das erhaltene, krystallinische Dibromid wurde zunächst durch fractionirte Krystallisation auf seine Reinheit resp. Einheitlichkeit geprüft; sämmtliche Krystallisationen hatten gleiches Ansehen und gleichen Schmelzpunkt (66—67°), es lag somit ein einheitlicher Körper vor.

Aus diesem Phenylmethyläthylenbromid haben wir, ähnlich wie aus dem Stilbenbromid (Diphenyläthylenbromid), zwei isomere

Phenylmethylglycole $C_6H_5---CH.OH$
 $CH_3---CH.OH$ darstellen können, welche

sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden.

α -Phenylmethylglycol.

Diese Modification bildet sich wenn das Dibromid in essigsaurer Lösung mit essigsaurem Kali gekocht wird. Der entstandene Essigäther wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgezogen und durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Durch Destilliren im Wasserdampfstrom entfernt man das stets in grösserer Menge vor-

¹⁾ Diese Berichte X, 1004; XI, 1399 und Ann. Chem. Pharm. 216, 268.

²⁾ Jahresber. 1874, 393.

³⁾ Aus 280 g Propylbenzol wurden 320 g Dibromid erhalten.

handene Monobromid, $C_6H_5C_3H_4Br$, und zieht schliesslich die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt der α -Alkohol als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das nach dem Trocknen im Wasserbade beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Aus 100 g Dibromid wurden 25 g Alkohol erhalten.

Der α -Alkohol ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Ligroin und in Benzin nur wenig löslich; er ist schwer im krystallisirten Zustande zu erhalten, da ihn die Lösungen beim Verdunsten meistens als langsam erstarrendes Oel zurücklassen. In guten, oft sehr grossen Krystallen erhält man den Alkohol, wenn eine ätherische Lösung mit Benzin versetzt an der Luft verdunstet; unter der Aether-Benzinlösung bildet sich dann eine syrupdicke Schicht, aus welcher sich grosse, glänzende, tafelförmige Krystalle abscheiden. Diese Krystalle gehören, wie mir Dr. Bodewig mittheilt, dem mono- oder dem asymmetrischen Systeme an, sie spalten gut nach einer prismatischen Fläche, nach welcher sie auch Zwillinge bilden; die Winkelmessungen ergaben schwankende Werthe.

Der Schmelzpunkt liegt bei $52-53^\circ$, einmal geschmolzen bleibt der Alkohol lange flüssig.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	70.88	71.05 pCt.
H	7.93	7.90 >

β -Phenylmethylglycol.

Der Benzoesäureäther dieser Modification wird in unreinem Zustande als dicke, syrupförmige, nicht erstarrende Masse erhalten, wenn man das Dibromid mit benzoësaurem Silber in Benzol- oder Toluollösung erhitzt. Durch Verseifen des unreinen Aethers, Entfernen der Nebenprodukte und Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether wird der Alkohol rein erhalten. Leichter und in bedeutend besserer Ausbeute erhält man denselben Alkohol, wenn das Dibromid mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali (1:6) 3—4 Tage gekocht wird. Nach Entfernung des entstandenen Monobromids entzieht man durch Ausschütteln mit Aether der Kalilösung den Alkohol; derselbe bleibt beim Verdunsten des Aethers ölig zurück, erstarrt aber meistens bald.

Der β -Alkohol ist in den oben erwähnten Lösungsmitteln ebenfalls leicht löslich, aber viel weniger leicht als der α -Alkohol. Beim Verdunsten seiner Lösung in Aceton oder in Aether erhält man ihn in Krystallen; die aus der Acetonlösung erhaltenen sind meist dünne, flache Tafeln, die aus der Aetherlösung sind besser ausgebildet.

Nach Dr. Bodewig's Untersuchung gehören sie dem monosymmetrischen Systeme an, sind tafelförmig nach der Basis, nach welcher

sie auch gut spalten. Ausser der Basis kommt noch ein Prisma und eine negative Hemipyramide vor, deren Winkel sich der matten Flächen wegen nicht messen liessen. Die Auslöschungen sind auf der Basis diagonal.

Der Schmelzpunkt des β -Alkohols liegt bei 92–93°, beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse sehr bald.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	70.25	70.77	71.05 pCt.
H	7.91	7.89	7.90 ,

In den beschriebenen beiden Phenylmethylglycolen liegt also wieder ein Fall von Isomerie vor, der durch unsere Formeln nicht ausgedrückt werden kann. Beide Alkohole entsprechen ganz den Hydrobenzoïnen, sie entstehen in analoger Weise; der niedrig schmelzende mit essigsauerm Kali, der höher schmelzende mit benzoësaurem Silber (resp. mit kohlelsaurem Kali). Wie es scheint, entstehen stets beide Hydrobenzoïne gleichzeitig bei den verschiedenen Darstellungsmethoden, wenn auch die eine immer in geringerer Quantität. Ob dasselbe auch hier der Fall ist, müssen wir vorläufig unentschieden lassen; die physikalischen Eigenschaften der beiden Phenylmethylglycole erschweren sehr den Nachweis geringer Quantitäten des einen neben grösseren des andern.

Die Hydrobenzoïne lassen sich nicht direkt ineinander überführen, ebenso wenig ist dieses bei den Phenylmethylglycolen der Fall; die α -Modification bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig; hinzugefügte β -Modification bewirkt rascheres Erstarren, aber der α -Alkohol bleibt ganz unverändert, er geht nicht in dem β -Alkohol über; die Beziehungen beider Alkohole sind also andere, wie die der beiden Benzophenone oder der *p*-Tolylphenylketone.

Bei den Hydrobenzoïnen gelingt die Umwandlung mit Hilfe der Benzoësäureäther, d. h. das Isohydrobenzoïn giebt bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid neben dem Isobenzoat auch Hydrobenzoïnbenzoat. Aehnliche Uebergänge scheinen auch hier stattzufinden, die entstandenen Benzoësäureäther sind aber noch nicht analysirt und nicht verseift worden und unterlassen wir deshalb weitere Angaben.

Da sowohl aus dem Stilbenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr} \end{array}, \text{ als auch}$$

aus dem Phenylmethyläthylenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH.Br} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CHBr} \end{array} \text{ zwei iso-}$$

mere Alkohole haben dargestellt werden können, während aus dem

Styrolenbromid: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ nur ein einziger erhalten werden

konnte, so liegt die Vermuthung nahe, dass alle Bibromide von der

Formel: $\begin{array}{c} \text{X---CHBr} \\ | \\ \text{X---CHBr} \end{array}$, worin X ein aromatisches Radikal (C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ u. s. w.) oder ein Alkyl (CH_3 , C_2H_5 u. s. w.) bedeutet, zwei

Alkohole liefern werden, während die Bibromide $\begin{array}{c} \text{X---CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ nur einen

Alkohol zu liefern im Stande sind. Das Butylenbromid: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH.Br} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CH.Br} \end{array}$

müsste demnach zwei 2 werthige Alkohole liefern, das isomere Bromid:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH.Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ dagegen nur einen. So weit es angeht, sollen

diese Fragen experimentell entschieden werden.

Abgesehen von der Isomerie bietet das Phenylmethylglycol noch nach einer anderen Seite hin Interesse; es ist ein Homologes des Styrolenalkoholes und wird sich diesem ähnlich verhalten. Mit

Salpetersäure wird es sich oxydiren lassen und in $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CH.OH} \end{array}$

oder $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---}^*\text{CH.OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO} \end{array}$ und weiter in ein Deketon übergehen. Mit

verdünnter Schwefelsäure wird es ein α - und β -Pinakolin (Phenylmethylacetaldehyd) liefern und fraglich bleibt nur noch, ob es ähnlich wie der Styrolenalkohol durch mässig concentrirte Schwefelsäure in einen Kohlenwasserstoff überzugehen vermag. Ein solcher Uebergang wäre von Wichtigkeit, da dadurch Licht auf die Constitution des aus dem Styrolenalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoffs: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (Diphenylbutin. Beilstein, Handb. der org. Chem.) geworfen werden würde. Dieser Kohlenwasserstoff¹⁾ entsteht wahrscheinlich aus vorhergebildeten Phenylacetaldehyd und seine Constitution, die bei Condensationen der Aldehyde gemachten Erfahrungen zu Grunde gelegt, würde durch

die Formel: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CH} \\ || \quad || \\ \text{HC---C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ausgedrückt werden müssen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1402.

Mit dieser Formel steht das Verhalten des Kohlenwasserstoffs, wie ich mit A. Breuer¹⁾ gezeigt habe, nicht ganz in Einklang und erscheint dieselbe daher fraglich. Ist sie richtig und kommt die Condensation durch den Aldehyd: $C_6H_5CH_2\cdots COH$ zu Stande, so kann das Phenylmethylglycol keinen derartigen Kohlenwasserstoff liefern; ist sie nicht richtig, findet ein anderer Condensationsvorgang statt, so ist die Bildung eines Kohlenwasserstoffs: $C_{18}H_{16}$ möglich.

Nach dieser Richtung sollen die Versuche zunächst fortgesetzt werden.

182. E. Kronfeld: Ueber Oxynaphtochinonimid (Oximidonaphtol) und Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Oxythymochinon (diese Berichte IX, 1779) hat Liebermann für das sogenannte

Oximidonaphtol die Formel $C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ O \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ aufgestellt, während Zincke

aus seinen Versuchen (diese Berichte XV, 481) folgern zu müssen

glaubt, dass die ältere Formel $C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ NH \\ | \\ OH \end{matrix}$ die richtigere sei. Ersterer

Auffassung würde das Oximidonaphtol dem α -Anilidonaphtochinon,

$C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ O \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$ an die Seite stellen, letztere dagegen dem β -Naphto-

chinoanilid, $C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ NC_6H_5 \\ | \\ OH \end{matrix}$. Versuche, welche ich auf Veranlassung

von Professor Zincke angestellt habe, zeigen, dass in der That Analogien mit dem β -Naphtochinonanilid vorhanden sind; das Oximidonaphtol zeigt wie dieses, wenn auch in geringerem Maasse, saure Eigenschaften; es vermag Salze zu bilden, während Aether nicht erhalten werden konnten.

Die Darstellung des Oximidonaphtols geschah nach der von Graebe und Ludwig (Ann. Chem. Pharm. 154, 307) angegebenen Methode. Reines, aus Wasser und Salzsäure umkrystallisiertes, salzsaures Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol) wird in wässriger Lösung mit Ammoniak so lange gekocht, als noch Ammoniak auftritt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1995; XIII, 631; XIV, 1896.

Beim Erkalten scheiden sich rothe, krystallinische Massen aus, die aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Das gereinigte Oximidonaphtol ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol und bildet aus letzterem umkrystallisirt glänzende, ziegelrothe Krystalle, die aus feinen Nadeln bestehen. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu schmelzen.

In verdünntem, kaltem Alkali ist das Oximidonaphtol leicht löslich und scheidet sich bei Zusatz von Säuren unverändert aus. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Nadeln aus, dieses giebt in wässriger Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum rothgefärbte, undeutlich krystallinische Niederschläge von Calcium- und Baryumsalz, mit Silbernitrat ein dunkelrothes, voluminöses Silbersalz. Das so dargestellte, sorgfältig getrocknete Salz enthielt

37.03 pCt. Silber, während die Formel $C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ NH \\ | \\ OAg \end{matrix}$ 38.32 pCt. Silber

verlangt; bei vorsichtigem Zerlegen mit Säure wurde daraus wieder Oximidonaphtol erhalten. Das Calcium- und Baryumsalz konnte nicht rein erhalten werden, auch bei sorgfältiger Darstellung enthielten die Salze stets freies Oximidonaphtol beigemischt. Beim Kochen derselben mit Wasser findet Abspaltung von Ammoniak statt; die Lösung enthielt Oxynaphtochinon.

Eine Darstellung der entsprechenden Aether durch Umsetzung des Silbersalzes mit Alkylhalogenen gelang nicht, ebenso wenig die Bildung einer Acetylverbindung.

Diese Resultate sind im Ganzen wenig befriedigend, sie dürften aber doch wohl als ausreichend dafür angesehen werden, dass das Oximidonaphtol dem β -Anilid entspricht; diese Bezeichnung wird daher in Oxynaphtochinonimid umgewandelt werden müssen, welches die Constitution besser ausdrückt.

Das β -Naphtochinonanilid ist sehr gut charakterisirt durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, ich hoffte mit dem Oxynaphtochinonimid eine analoge Verbindung zu erhalten. Salpetrige Säure wirkt allerdings ein, die entstehenden leicht löslichen Verbindungen sind aber schwer zu fassen.

Einige Versuche habe ich dann noch mit dem Diimidonaphtol angestellt, welches, wie auch Liebermann hervorhebt, als Amido-

naphtochinonimid, $C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ | \\ NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ aufgefasst werden muss, es würde

dem Naphtochinondianilid entsprechen, welches besser als Anilidonaphtochinonanilid zu bezeichnen wäre. In essigsaurer Lösung mit Anilin behandelt, geht das sogenannte Diimidonaphtol, wie Zincke

gezeigt hat, leicht in das Anilidonaphtochinonanilid über, welches

Goës schon früher dargestellt hatte und als $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{array} \right.$ ansah.

Mit derselben Leichtigkeit lassen sich auch Toluidinreste an Stelle der beiden Ammoniakreste bringen, namentlich eignet sich das Paratoluidin, um eine der von Zincke eingehend untersuchten Anilinverbindung analoge Toluidinverbindung zu erhalten.

Erwärmt man das Amidonaphtochinonimid in Eisessig in einem Ueberschuss von Paratoluidin, so fällt durch Wasserzusatz das Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe schöne, rothe Krystalle, die jedoch leicht in Pulver zerfallen und bei 178° schmelzen. Sie sind leicht in warmem Benzol und Toluol löslich, unlöslich in Aether. Die Analyse bestätigte die Formel:



gefunden C 81.33, H 6.05, N 8.02; berechnet C 81.81, H 5.68, N 7.95 pCt.

Wie die Anilinverbindung, so ist auch die Toluidinverbindung eine schwache, einsäurige Base, deren Salze leicht dargestellt werden können. Die letzteren zeichnen sich sämmtlich durch metallischen Glanz, der namentlich im Anfang intensiv ist, aus. Dargestellt wurden die Salze der Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure; dieselben entsprechen vollständig denen der Anilinverbindung und zeigen dieselben Eigenschaften. Aus dem salzsauren Salz lassen sich leicht Doppelsalze mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid darstellen, auch diese bieten keine Unterschiede von denen von Zincke beschriebenen Anilinverbindungen.

183. E. Kronfeld: Ueber Bromderivate des Amidonaphtochinonimids. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Aus der vorhergehenden Mittheilung ergibt sich, dass das Oxynaphtochinonimid, $C_{10}H_5O(NH)OH$, im Gegensatz zu dem β -Naphtochinonanilid, $C_{10}H_5O(NC_6H_5)OH$, wenig charakteristische Salze und keine Aether liefert. Ich hoffte nun, durch Einführung negativer Atome oder Radikale in die erwähnte Verbindung die sauren Eigenschaften erhöhen und so beständigere Salze erhalten zu können. Zunächst suchte ich ein Bromoxynaphtochinonimid darzustellen. Als Ausgangspunkt sollte salzsaures Amidonaphtochinonimid:



dienen, und wurde deshalb die Einwirkung von Brom auf letzteres einer Untersuchung unterworfen. Mehrfache Versuche ergaben, dass die Einwirkung von Brom am besten in wässriger Lösung verläuft, wobei jedoch Produkte erhalten wurden, welche nicht mehr in einfacher Beziehung zu dem Amidonaphtochinonimid oder Oxynaphtochinonimid stehen, sondern augenscheinlich unter Sprengung des einen Benzolringes entstanden sind und gerade hierdurch Interesse darbieten.

Die Einwirkung von Brom habe ich unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen lassen, im wesentlichen aber dieselben Resultate erhalten; am glattesten und ohne Bildung harziger Nebenprodukte verläuft die Reaktion, wenn man eine Lösung von Brom in Bromkalium anwendet und dieser Lösung salzsaures Amidonaphtochinonimid so lange zusetzt, als noch Ausscheidung fester Körper stattfindet; man kann auch umgekehrt die Bromlösung dem in warmen Wasser gelösten, salzsauren Amidonaphtochinonimid zuführen; in beiden Fällen ist überschüssiges Brom ohne störenden Einfluss. Für die Verarbeitung grösserer Mengen ist es am bequemsten, der warmen, wässrigen Lösung so lange freies Brom unter beständigem Umschütteln zutropfen zu lassen, bis die Lösung reichlich Brom im Ueberschuss enthält. Hierbei verschwindet allmählich die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit, und es scheiden sich gelbe, krystallinische Verbindungen aus, verunreinigt durch dunkler gefärbte Produkte; beim längeren Digeriren verschwinden letztere, die wahrscheinlich als Additionsprodukte aufgefasst werden müssen, gleichzeitig tritt schwacher Geruch nach Bromoform auf. Filtrirt man die krystallinischen Ausscheidungen ab und destillirt das stark sauer reagirende Filtrat, so gehen mit den Wasserdämpfen weisse, glänzende Krystallblättchen über, während in der kochenden Flüssigkeit sich allmählich gelbe Körper ausscheiden, deren Menge beim Erkalten und weiteren Eindampfen sich vermehrt. Endlich lässt sich aus der Mutterlauge noch eine weitere Verbindung durch Aether ausziehen.

Meine Untersuchungen beziehen sich vorläufig nur auf die direkt ausgeschiedenen Verbindungen, welche die Hauptprodukte der Einwirkung von Brom auf salzsaures Amidonaphtochinonimid sind. Dieselben enthalten zwei verschiedene Körper, welche durch Chloroform getrennt werden können, und die sich beide durch ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure auszeichnen; der in Chloroform lösliche ist stickstofffrei und wird am besten durch Behandlung mit heisser Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) gereinigt (vergleiche unten); der in Chloroform unlösliche lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nach Entfärbung mit Thierkohle oder auch durch Lösen in heissem Toluol reinigen; bequemer ist aber auch hier, namentlich wenn der

Körper dunkler gefärbt ist, vorheriges einmaliges Umkrystallisieren aus Salpetersäure (1.4).

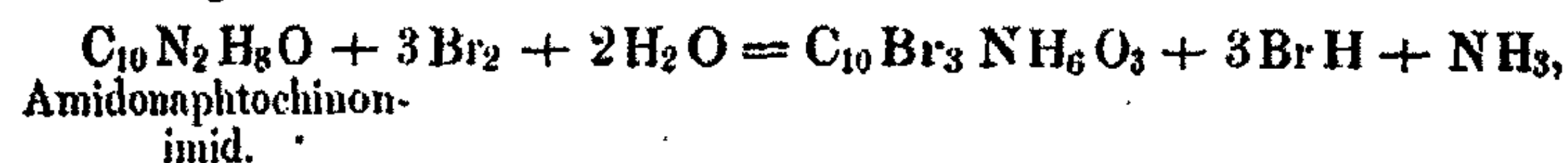
Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in kompakten glänzenden Krystallen, aus heissem Toluol in feinen, weissen, glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 213°, doch macht sich schon bei 209° das Auftreten von freiem Brom bemerkbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate¹⁾:

	I.	II.	III.
C	27.56	27.56	27.61 pCt.
H	2.40	1.63	1.78 »
Br	55.65	55.81	— »
N	3.67	—	— »

Hieraus berechnet sich die Formel: $C_{10}Br_3NO_3H_6$, welche verlangt: C 28.03, H 1.40, Br 55.09, N 3.27 pCt.

Demnach lässt sich die Einwirkung des Broms durch folgende Gleichung ausdrücken:



oder, die Bildung unterbromiger Säure vorausgesetzt durch:



Das Tribromid zeigt das Verhalten einer Säure, ist aber Alkalien gegenüber merkwürdig unbeständig. Mit kaustischem oder kohlen-saurem Alkali behandelt, tritt Lösung ein, gleichzeitig macht sich der Geruch nach Bromoform bemerkbar, die Flüssigkeit fängt an sich zu trüben und Oeltröpfchen scheiden sich aus. Lässt man die Einwirkung in der Hitze in einem Destillirapparat vor sich gehen, so destilliren mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen eines Oeles über, welches durch Eigenschaften, Bromgehalt und Dampfdichte als Bromoform erkannt wurde. (Brom gefunden: 93.85, berechnet: 94.07; Dampfdichte gefunden: 8.38, berechnet: 8.06.) Neben dem Bromoform wurde die Anwesenheit von Ammoniak nachgewiesen, und in der alkalischen Flüssigkeit fand sich Phtalsäure, welche durch ihr Verhalten bei der Sublimation — Uebergang in Anhydrid — erkannt wurde. Um etwaige Zwischenprodukte zu erhalten, wurde die Einwirkung in ganz verdünnter Lösung in der Kälte vor sich gehen gelassen. Ammoniak konnte nun nicht mehr nachgewiesen werden, es fand sich aber ein stickstoffhaltiger Körper mit den Eigenschaften des Phtalimids.

¹⁾ Die Verbrennungen sind alle mit chromsaurem Blei ausgeführt worden, die Brombestimmung durch Glühen mit Aetzkalk.

Unter diesen Verhältnissen schien es angezeigt, die Einwirkung von Wasser zu untersuchen. Wurde das Tribromid mit Wasser in geschlossener Röhre auf 130—140° erhitzt, so fanden sich Phtalsäure und Ammoniak neben Bromoform und Bromwasserstoff, bei 100° dagegen oder bei andauerndem Kochen fand eine glatte Zersetzung in Bromoform und Phtalimid statt, letzteres, durch Umkrystallisiren gereinigt, schmolz bei 229° und gab beim Kochen mit Alkalien Phtalsäure und Ammoniak; bei der Analyse wurden erhalten: C 64.61, H 3.63, während die Formel verlangt: C 65.30, H 3.40.

Die Zersetzung kann demnach durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Kohlenoxyd als solches konnte nicht beobachtet werden, dasselbe verbindet sich wahrscheinlich mit dem Wasser zu Ameisensäure. Der sichere Nachweis der letzteren ist aber nicht gelungen. Die durch Erhitzen der Substanz mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhaltene, wässrige Lösung reagirte nicht sauer, reducirte aber energisch ammoniakalische Silberlösung, ebenso ein Destillat derselben, doch zeigte ein vergleichender Versuch, dass kleine Mengen von Bromoform diese Reaktion ebenfalls verursachen.

Erhitzt man die Verbindung mit Alkohol in geschlossener Röhre auf 160° mehrere Stunden lang, so tritt eine andere Zersetzung ein. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem durch Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure entstehenden (vergl. unten).

In das Tribromid an Stelle von Brom Radikale, wie NH_2 , NHC_6H_5 u. s. w. einzuführen, gelang nicht, Ammoniak wirkt fast ebenso energisch wie die Alkalien, und auch Anilin führt beim Erhitzen rasch Spaltung in Bromoform und Phtalimid herbei.

Um das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und so stabilere Verbindungen zu erhalten, wurden verschiedene Reduktionsversuche in saurer Lösung angestellt, bis jetzt sind aber nur ölige, wenig charakteristische Verbindungen abgeschieden worden.

Wie schon oben erwähnt wurde, tritt beim Erhitzen der Verbindung auf den Schmelzpunkt Abspaltung von Brom ein, dem sich beim weiteren Erhitzen Bromwasserstoff beimengt; eine Prüfung der entwichenen Gase mit Barytwasser ergab ausserdem die Anwesenheit von Kohlendioxyd, während als Rückstand ein braunschwarzer Körper blieb. Derselbe wurde durch Lösen in heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt; er bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, feine Nadeln, welche in Alkohol schwer, in Chloroform leichter löslich waren und bei 237° schmolzen.

Die Analyse ergab:

C	36.01 pCt.
H	2.07 »
Br	53.70 »
N	4.67 »

Die Ausbeute war stets eine geringe; auch der Versuch, die Zersetzung im luftleeren Raum vor sich gehen zu lassen, hatte keinen besonderen Erfolg; ein sehr gutes Resultat wurde dagegen erhalten als das Tribromid mit Schwefelsäure erwärmt wurde. Erhitzt man mit dieser auf 140° und erhält diese Temperatur, bis kein Brom mehr entweicht, so fällt bei Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung ein weisser, voluminöser, in Wasser vollkommen unlöslicher Körper aus, der am geeignetsten aus Eisessig umkrystallisirt wird. Im reinen Zustand bildet dieses Zersetzungsprodukt lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 237° schmelzen und in heissem Alkohol löslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.
C	35.50	— pCt.
H	2.02	— »
Br	53.53	53.95 »

welche mit den oben erhaltenen ausreichend übereinstimmen. Als wahrscheinliche Formel berechnet sich daraus: $C_9H_6Br_2NO$, welche verlangt:

C	35.52 pCt.
H	1.97 »
Br	52.63 »
N	4.60 »

Die Zersetzung würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:

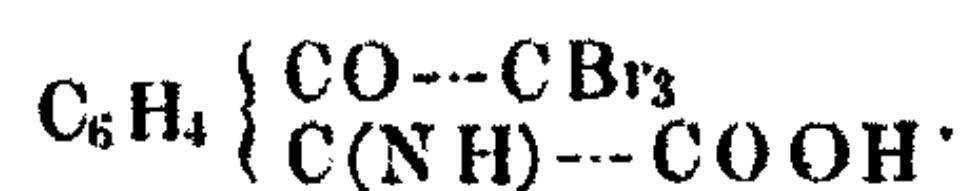


In heissem, verdünntem Alkali ist das Dibromid löslich, beim Erkalten scheiden sich breite, glänzende Blättchen aus, welche ich anfangs für ein entstandenes Salz hielt, die sich aber bei näherer Untersuchung als die unveränderte Verbindung erwiesen. Kocht man jedoch längere Zeit mit Alkali, so tritt eine Veränderung ein; man erhält unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen sauren Körper, welchen ich aber zur Zeit noch nicht näher charakterisiren kann.

Erhitzt man das Dibromid so lange mit Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Lösung mit Wasser keinen Niederschlag mehr giebt, so wird Phtalsäure gebildet, während Brom, Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd entweichen.

Versucht man sich über die Constitution des beschriebenen Tribromids eine Vorstellung zu machen, so kommt man, ausgehend von

der Entstehung des Phtalimids und der Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen, welche neben den sauren Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe schliessen lässt, zu folgender Formel:

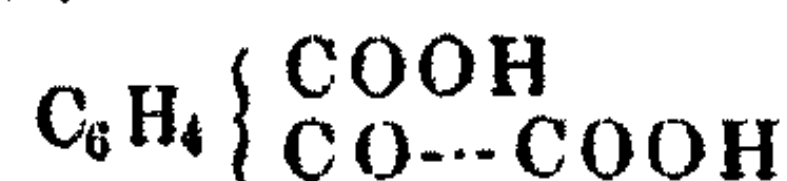


Die Abspaltung des Bromoforms ist hiernach leicht zu verstehen; in vielen Fällen ist schon beobachtet, dass Verbindungen, welche ein Carbonyl neben dreifach gechlortem Kohlenstoffatom enthalten, leicht Chloroform abspalten. Die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser oder beim Behandeln mit verdünntem Alkali würde ganz dem Verhalten des Chlorals entsprechen, wie dieses Chloroform und Ameisensäure liefert, wird hier Bromoform und eine complicirtere Carbonsäure

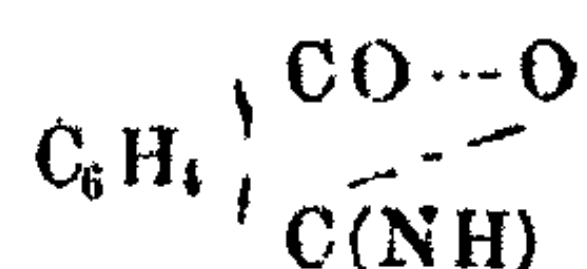


entstehen, durch deren weitere Zersetzung sich wohl das Phtalimid bilden kann.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, jene Säure, welche in naher Beziehung zu der von Zincke und Breuer (diese Berichte XIV, 1896) beschriebenen Säure



steht, zu fassen. Letztere liefert beim Erhitzen Phtalsäureanhydrid, erstere Phtalimid, indem in beiden Fällen Kohlenoxyd und Wasser, resp. Ameisensäure austreten; die Bildung des Phtalimids muss bei Gegenwart von Wasser aber schon bei 100°, bei Gegenwart von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Ob aus dieser Bildung für das Phtalimid die Formel



folgt, lasse ich hier unerörtert.

Für das Dibromid lässt sich zur Zeit noch keine Constitutionsformel aufstellen; da dasselbe beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure übergeht, so steht es der ursprünglichen Substanz jedenfalls noch sehr nahe.

Der in Chloroform lösliche Antheil des ursprünglichen Produktes bleibt nach Abdestillation des Chloroforms als dunkelgelbe, krystallinische Masse zurück; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle wurden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 166° schmelzen. Zweckmässiger ist, wie schon oben erwähnt, die Reinigung mit Salpetersäure, weil durch diese eine vollständige Befreiung von fremden Bestandtheilen erzielt wird. Mit dieser Säure bis zur vollständigen Lösung gekocht, scheiden sich beim Er-

kalten grosse, blätterige Krystalle aus, deren rothgelbe Farbe durch Auswaschen zuletzt mit Wasser hellgelb wird. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um weisse, blätterige, bei 173° glatt schmelzende Krystalle, welche in heissem Benzol und Toluol leicht löslich sind, zu erhalten.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
C	35.58	35.57	— pCt.
H	1.60	1.52	— „
Br	52.33	52.68	52.69 „

woraus sich die Formel $C_9H_4Br_2O_2$ berechnet, welche verlangt:

C	35.52 pCt.
H	1.31 „
Br	52.63 „

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht so weit gediehen, dass über seinen Zusammenhang mit dem Tribromid oder Dibromid eine Ansicht ausgesprochen werden könnte; beim Erhitzen mit Wasser im eingeschlossenen Rohr auf 140—150° wird er ebenfalls verändert, ebenso beim Erhitzen mit Alkali; Phtalsäure konnte bis jetzt als Zersetzungsprodukt nicht nachgewiesen werden.

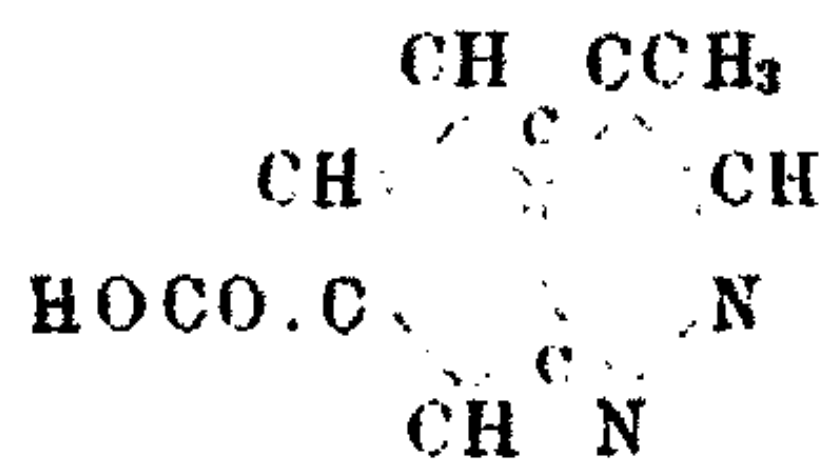
Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass es, ausgehend von dem Amidoderivate des Naphtochinons, möglich ist, durch Einwirkung von Brom den Benzolring zu sprengen; eine Uebertragung dieser Versuche auf die entsprechenden Chinonderivate der Benzolreihe wird wahrscheinlich sehr interessante Ergebnisse liefern, da hier statt der Phtalsäure einfache Säuren der Fettreihe zu erwarten sein werden, woraus möglicherweise Schlüsse auf die Constitution des Benzols gezogen werden können. Es sollen im hiesigen Institut derartige Versuche in Angriff genommen werden.

An dieser Stelle mag noch darauf hingewiesen werden, dass Versuche, welche hier in Betracht kommen können, schon von H. Weidel und M. Gruber (diese Berichte X. 1137) angestellt worden sind. Dieselben untersuchten eine Reaktion, welche derjenigen von Brom auf Amidonaphtochinonimid ganz analog ist. Sie liessen Brom auf Triamidophenol (Düimidoamidophenol wahrscheinlich Diamidochinonimid) einwirken, erhielten jedoch in dem Bromdichromazin, $C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$ und der Bromdichroönsäure, $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$, sehr complicirte Verbindungen, deren erneute Untersuchungen aus den angegebenen Gründen aber von Interesse sein würden.

184. Oskar Widman: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidooxypropyl- und die Amidopropenylbenzoësäure.

(Eingegangen am 28. März.)

In vorhergehenden Mittheilungen¹⁾ habe ich die Nitro-(resp. Amido-, Acetamido- u. s. w.) Derivate von den Oxypropyl- und Propenylbenzoësäuren, die die Nitrogruppe in Metastellung zu der Carboxylgruppe d. h. in Orthostellung zu der Oxypropyl- resp. Propenylgruppe enthalten, beschrieben. Jetzt habe ich auch die correspondirenden Oxyderivate in die Untersuchung gezogen und in solcher Absicht die beiden Amidoderivate mit salpetriger Säure in Wasserlösung behandelt. Es hat sich gezeigt, dass nur die Amidooxypropylbenzoësäure sich dabei normal verhält, dass aber die Amidopropenylbenzoësäure sich grösstentheils in eine Methylcinnolincarbonsäure



umsetzt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidooxypropylbenzoësäure. Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde in stark verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge ($\frac{1}{2}$ Theil) Kaliumnitrit versetzt. Wenn die Mischung dann mit Essigsäure oder Salzsäure sauer gemacht wird, beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur Gasentwicklung und wird lebhaft bei Erwärmung auf 100° C. Nach beendeter Reaction krystallisirt bei eintretender Abkühlung der gelbbraunen Lösung die gebildete Oxyssäure in gelben Blättchen oder platten Nadeln. Zur Reinigung wird sie in kochendem Wasser gelöst und die Wasserlösung mit Thierkohle gekocht.

Die Oxypropyloxybenzoësäure, C_6H_3 $\begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \quad 1 \\ \text{OH} \quad 2, \\ \text{COOH} \quad 4 \end{array}$ ist

in Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem viel leichter löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in stark glänzenden, farblosen, platten Nadeln oder Blättern, die bei 173° C. schmelzen. Ihre wässrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2547 und XVI, 2567.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	61.22	61.68 pCt.
H ₁₂	6.12	6.54 »
O ₄	32.66	— »
	100.00	

Beim Kochen mit Salzsäure scheint die Oxypropyloxybenzoësäure keine Veränderung zu erleiden, da nach längerem Kochen der Körper den unveränderten Schmelzpunkt zeigte. In concentrirter Schwefelsäure wird er leicht gelöst ohne Erwärmung und ohne Färbung. Beim Zusatze von Wasser fällt eine Substanz aus in weissen, schleimigen Flocken, die in Folge ihrer Eigenschaften nicht zu weiterer Bearbeitung einlud. Die Säure scheint somit nicht in Propenyloxybenzoësäure übergeführt werden zu können, was um so bemerkenswerther ist, da die entsprechende Oxypropylbenzoësäure selbst nebst ihren Amido- und Nitroderivaten mehr oder weniger leicht in entsprechende Propenylderivate übergeht.

In der That tritt das verschiedene Vermögen verschiedener Gruppen, eine in der Orthostellung befindliche Oxypropylgruppe zu schützen, hier deutlich hervor. Diese Umwandlung in Propenylderivat tritt ein: bei der Oxypropylbenzoësäure schon beim Zusatze von verdünnter Salzsäure zu einer warmen, verdünnten Lösung der Säure und ebenso bei dem Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; bei der Nitrooxypropylbenzoësäure aber nur bei dem Kochen der Säure mit Salzsäure, indem sie sowohl Erhitzen mit Essigsäureanhydrid als Aetherisirung durch Kochen von einer mit Salzsäuregas gesättigten Alkohollösung erträgt, ohne dass die Oxypropylgruppe zersetzt wird. Die Oxypropyloxybenzoësäure wird schliesslich nicht einmal beim Kochen mit Salzsäure verändert. Sowohl Nitro- als Oxygruppen wirken somit auf eine in der Orthostellung stehende Propylgruppe schützend ein, und zwar die Oxygruppe in weit höherem Grade als die Nitrogruppe.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidopropenylbenzoësäure. 2 g Amidopropenylbenzoësäurehydrochlorat wurde in kaltem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.9 g Kaliumnitrit versetzt. Hierbei fiel sofort ein gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend, aus. Eine nicht heftige Gasentwicklung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Gemenge wurde erwärmt, um die Gasentwicklung zu beendigen; ehe aber die Temperatur auf 70° C. gestiegen war, hatte sie ganz aufgehört, ohne dass das, was anfangs ausgefallen war, gelöst oder auf andere sichtbare Weise verändert worden war. Der ausgefällte Körper, der in Wasser sehr schwer löslich war, wurde dreimal mit viel Wasser ausgekocht, um etwa anwesende, in Wasser lösliche Nebenprodukte zu entfernen

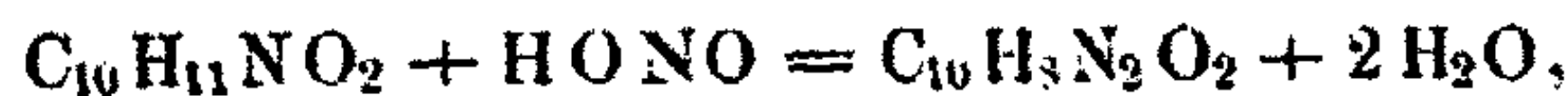
(siehe unten). Dann wurde er aus kochendem Alkohol krystallisiert, woraus er bei der Abkühlung sofort in gelbbraunen, äusserst kleinen Nadeln ausfiel. Die Mutterlauge war rothbraun. Bei erneuter Krystallisation aus Alkohol wurden nicht Nadeln, sondern kleine, gelbe, rhomboëderähnliche Krystalle erhalten. Die Mutterlauge war nun gelb.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_8N_2O_2$:

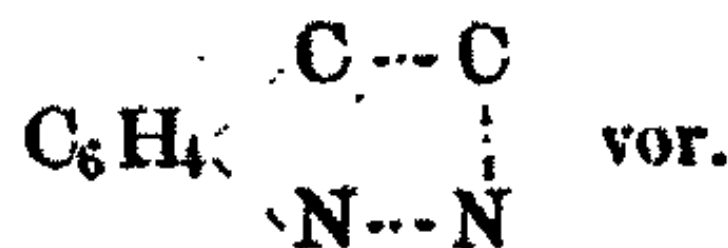
	Berechnet	Gefunden
C	63.82	63.97 pCt.
H	4.26	4.97 >
N	14.89	14.89 >

Die Methyleinnolincarbonsäure krystallisiert bei freiwilligem Verdunsten einer Alkohollösung in wohl ausgebildeten, kleinen Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten oder in dicken, rhomboëdergleichen Krystallen, die bei etwa $230^{\circ}C$. unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkel rothviolettten Flüssigkeit schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in warmem sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Auch in kochendem Alkohol löst sie sich schwer, in Eisessig aber und sogar in 50 procentiger Essigsäure beim Kochen ziemlich leicht. Sie ist sowohl in Säuren als in Basen löslich. In verdünnter Schwefelsäure und gewöhnlicher Salzsäure löst sie sich sehr leicht. Die Salze sind leicht löslich, das Sulfat scheint nicht zu krystallisiren. Die Lösungen sind gewöhnlich rothviolett gefärbt, was doch vielleicht von irgend einer in geringer Menge anwesenden Verunreinigung abhängt, von welcher auch die gelbe Farbe möglicherweise herrührt. Der Theil, welcher bei der Reinigung des Körpers durch Auskochen mit Wasser in die wässrige Lösung gegangen war, und welcher beim Erkalten sich abschied, war nämlich in Säuren ohne violette Färbung löslich.

Die Verbindung ist aus der Amidopropenylbenzoëssäure nach folgender Gleichung gebildet:



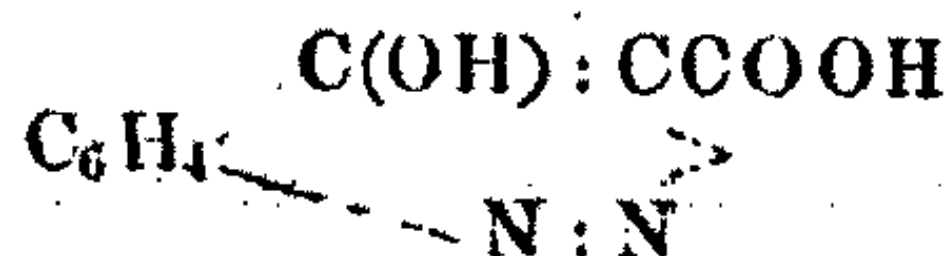
oder besser: aus der im ersten Augenblicke gebildeter Diazopropenylbenzoëssäure ist sie durch Verlust von 1 Molekül Wasser entstanden. Dass die abnorme Reaktion von der Gegenwart einer ungesättigten Seitenkette in Orthostellung und der schon mehrmals erkannten Neigung zur Bildung von sechsgliedrigen Ringen abhängt, leidet wohl keinen Zweifel. Hier liegt somit ein drittes Beispiel von Ringen mit 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen in Orthostellung, d. h. dem Kerne



E. Fischer und H. Kuzel¹⁾ erhielten nämlich aus der Nitroso-äthylorthoamidozimmtsäure eine Verbindung, die sie »Chinazol« benannten, dessen Constitution zwar nicht völlig aufgeklärt worden ist, die aber mit der Formel

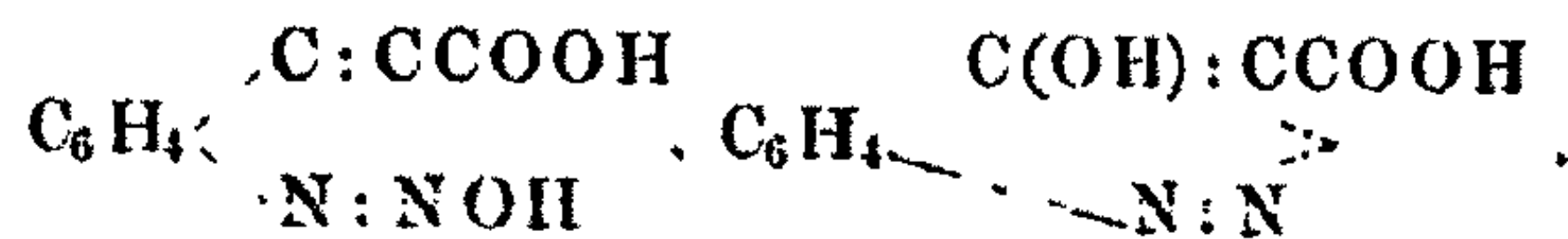


vorläufig bezeichnet werden kann, und weiter hat V. von Richter²⁾ aus der Orthoamidophenylpropionsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Oxycinnolincarbonsäure,

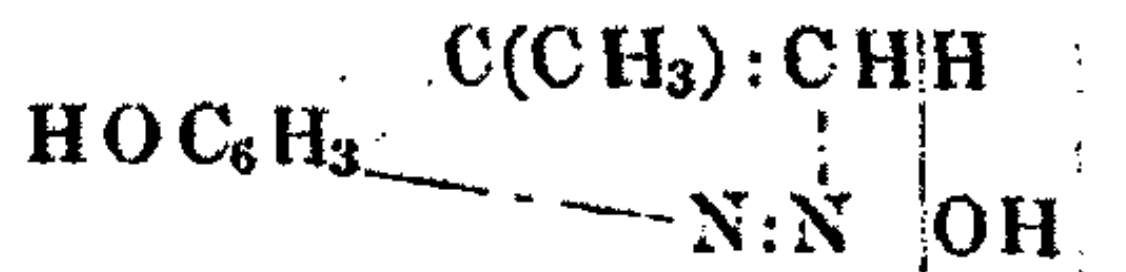


resp. Oxycinnolin erhalten.

Die letzte Bildungsweise ist mit derjenigen der eben beschriebenen Verbindung gleichartig. Einen wesentlichen Unterschied giebt es jedoch. Im ersten Falle enthält die Seitenkette eine dreifache Bindung, die nur eine molekulare Umlagerung, eine Wanderung von dem Hydroxyl der Diazogruppe für die Bildung des Cinnolinderivates erforderlich macht:



In dem anderen Falle dagegen, wo die Seitenkette nur eine doppelte Bindung enthält, muss eine wirkliche Anhydridbildung stattgefunden haben, die am einfachsten sich auf diese Weise formuliren lässt:



In der That sind die Voraussetzungen für einen abnormen Verlauf der Diazoreaktion bei der Amidophenylpropionsäure viel grösser, als bei der Amidopropenylbenzoesäure. Eine Bildung von einem Cinnolinderivate im letzteren Falle ist um so auffallender, weil, wie E. Fischer³⁾ gezeigt hat, die analog constituirte Orthodiazozimmtsäure,



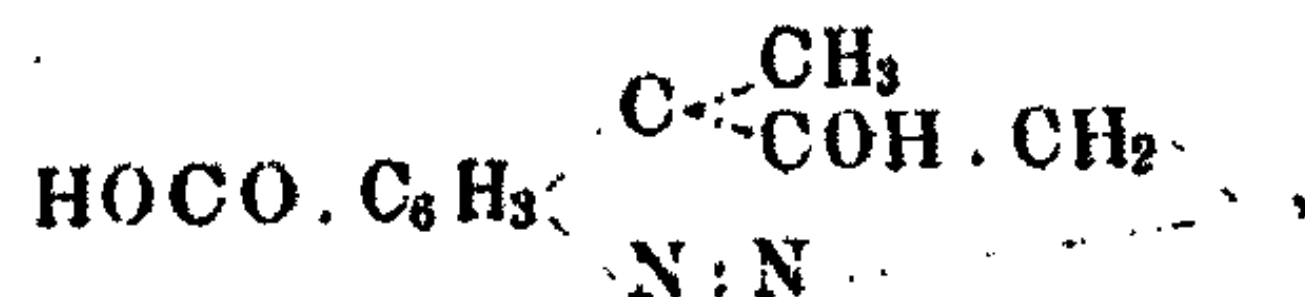
sich völlig normal verhält und beim Kochen mit Wasser in die entsprechende Orthocumarsäure übergeht.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 652.

²⁾ Diese Berichte XVI, 677.

³⁾ Diese Berichte XIV, 478.

Indessen könnte man sich denken, dass die Cinnolinbildung aus der Diazopropenylbenzoesäure auf die Weise verlaufe, dass zuerst die Doppelbindung aufgehoben wird und die Hydroxylgruppe sich zu dem einen Kohlenstoffatom addirt, während der andere mit Stickstoff zu einer Verbindung,



zusammenträte, und dass dann diese Verbindung, wie zu erwarten, äusserst leicht Wasser verliert, so dass die Doppelverbindung wieder hergestellt und die stabile Gleichgewichtslage mit drei doppelten Bindungen bewirkt wird.

Eine Stütze für diese Annahme könnte man darin finden, dass, wie oben erwähnt, das Reaktionsprodukt zuerst in kleinen Nadeln aus kochendem Alkohol, bei erneuter Krystallisation aber aus demselben Lösungsmittel in rhomboëdergleichen Krystallen sich abschied. Um wo möglich diese Frage experimentell zu beantworten, habe ich folgenden Versuch angestellt, um die hypothetisch intermediäre Verbindung zu isoliren.

Das Hydrochlorat der Amidopropenylbenzoesäure wurde in Wasser gelöst und wie vorher mit einer äquivalenten Menge Kaliumnitrit versetzt, wobei das Cinnolinderivat sofort ausfiel. Die Mischung wurde schwach, nicht einmal auf 50° C. erwärmt, der Niederschlag unmittelbar abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr für Silbersalz gab. Dann wurde die Substanz im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid bis zum constantem Gewichte getrocknet. Sie ist äusserst hygroskopisch. Eine Probe von 0.2 g nahm in einer nicht gut anschliessenden Exsiccatorglocke über Phosphorsäureanhydrid in Kurzem 0.007 g Wasser auf. Der so erhaltene Körper wurde analysirt und scheint Methylcinnolincarbonsäure zu sein.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	
C	58.25	63.82	64.12 pCt.
H	4.86	4.26	4.87 "

Da der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ nicht spontan Wasser im Exsiccator verliert, muss man annehmen, dass die Methylcinnolincarbonsäure unmittelbar auf die zuerst angegebene Weise durch directe Anhydridbildung gebildet wird.

Bei der Darstellung der Körper wird immer etwas Stickstoff entwickelt. Dieses muss von einer gleichzeitigen Bildung von Propenyloxybenzoesäure in geringer Menge abhängen. In der That

erhielt ich auch aus der Mutterlauge bei einer Bereitung einen Körper, der sehr leicht löslich in Alkohol war und daraus beim Verdünnen mit Wasser und freiwilligem Verdunsten in schönen, wohl ausgebildeten, farblosen, rhombischen Blättern krystallisirte und bei 157 bis 158° C. schmolz. Der Körper war ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders beim Erhitzen. Ich habe jedoch noch nicht ein für nähere Untersuchung hinlängliches Material unter den Händen gehabt.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1884.

196. **Otto Freiherr v. d. Pfordten: Untersuchungen über das Titan.**

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Beständige und gut charakterisirte Verbindungen des Titans, welche dessen niederster Oxydationsstufe, dem Monoxyd, entsprechen, sind bisher nicht mit Sicherheit erhalten worden. Friedel und Guérin¹⁾ haben das Chlorid von der Formel $TiCl_3$ dargestellt; doch beschreiben sie es als einen äusserst schwierig rein zu erhaltenden und durch Luft und Feuchtigkeit sehr veränderlichen Körper. Wöhler²⁾ glaubte durch Auflösen des Titans in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak das entsprechende Hydroxyd bekommen zu haben; dagegen gaben später Weber,³⁾ Rammelsberg⁴⁾ und Glatzel⁵⁾ an, dass beim Auflösen des Titans keine Monoxyd-, sondern Sesquioxydverbindungen entstehen. Es ist mir nun gelungen, eine Verbindung des zweiwerthigen Titans darzustellen, welche rein erhalten werden kann und einen hohen Grad von Beständigkeit zeigt.

Titanmonosulfid: TiS .

Man erhält dieses neue Sulfid aus dem schon bekannten der Titansäure entsprechenden Sulfid TiS_2 . Ebelmen⁶⁾ stellte letzteres durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Titanchloriddampf bei höherer Temperatur dar. Man kann es auf diesem Wege durch Ver-

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 8, 24.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 73, 49.

³⁾ Poggend. Annal. 120, 290.

⁴⁾ Jahresbericht für 1874, 280.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1829.

⁶⁾ Ann. chim. phys. [3] 20, 394.

zögerung der Reaktion auch in kleinen Krystallen erhalten. Ebelmen's Angaben über den Körper stehen im Widerspruch zu älteren H. Rose's, der Schwefelkohlenstoffdampf auf glühende Titansäure wirken liess. Durch eingehende Untersuchung der Titansulfide hoffe ich die Gründe dieser verschiedenen Resultate aufklären zu können. Reducirt man nun das nach Ebelmen erhaltene gelbe Titansulfid in einem Strom trockenen und sauerstofffreien Wasserstoffs, so erhält man das Monosulfid TiS . Jede Spur von Sauerstoff verhindert die Gewinnung desselben. Das neue Sulfid ist schwarz und unterscheidet sich von dem gelben (TiS_2) ausserdem auch durch seine Unlöslichkeit in Alkalilauge, wodurch letzteres leicht zersetzt wird. Da es sich auch in Salpetersäure und Salpetersalzsäure schwierig zu lösen scheint, so schmolz ich es zur Analyse mit Soda und Salpeter. Das genauere Studium der Eigenschaften dieses Körpers wird mich demnächst beschäftigen.

Reduktion der Titansäure.

Während die Reduktion des Titandisulfids durch reinen Wasserstoff verhältnissmässig leicht erfolgt, gehört die entsprechende der Säure wohl zu den schwierigsten der anorganischen Chemie. Ebelmen¹⁾ hat auf diesem Wege einen schwarzen Körper erhalten; der Gewichtsverlust entsprach ungefähr einer Reduktion zu Sesquioxyd, doch war die Ueberführung der Titansäure in dieses Oxyd noch nicht vollständig. In der Literatur fand ich keine Angabe, dass dieser Versuch mit Erfolg wiederholt worden wäre. Mir ist es bei zahlreichen Versuchen nicht gelungen, das Sesquioxyd so darzustellen: bei niedriger Temperatur, oder wenn der Wasserstoff nicht absolut trocken ist, wird die Titansäure kaum angegriffen. Aber auch nach mehrstündigem Erhitzen in einem Platinrohr auf dem Verbrennungsofen erhielt ich als Endprodukt nur das tiefindigoblaue Oxyd Ti_3O_5 . Dieses ist schon von Deville²⁾ durch Erhitzen von Titansäure mit Salzsäure in einer reducirenden Atmosphäre krystallisirt erhalten worden. Friedel und Guérin³⁾ haben auf diese Weise in einem Porzellanrohr, das im Kohlenfeuer erhitzt war, nur eine grau-blaue Masse erhalten, die beträchtlich mehr Sauerstoff enthielt, als für Ti_3O_5 berechnet ist. Da ich dieses Oxyd mit reinem Wasserstoff in amorphem Zustand bekam, so wirkt in diesem Fall die Salzsäure wohl nur als Krystallisationsmittel. Wahrscheinlich ist zur Erreichung einer noch weitergehenden Reduktion eine sehr hohe Temperatur nöthig; die Mittel, solche zu er-

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 20, 394.

²⁾ Comptes rend. 53, 163.

³⁾ l. c.

zeugen, standen ja Eholmen¹⁾ auch zu anderen Untersuchungen zu Gebote.

Gelegentlich der Reindarstellung grösserer Mengen von Titansäure, welche mir zu diesen Versuchen nöthig war, beobachtete ich das Auftreten derselben in einer besonderen Form.

Gallertartige Modification der Titansäure.

Nach den vielen Analogien der Titan- und Siliciumverbindungen war es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Titansäurehydrat in einer Form auftreten könne, welche für das Kieselsäurehydrat so charakteristisch ist. Die Handbücher der Chemie enthalten eine Notiz Knop's,²⁾ der eine solche Gallerte einmal zufällig erhalten hat. Man kann sie stets darstellen, wenn man Titansäure mit Kaliumcarbonat schmilzt, die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser wäscht und alsdann die Masse mit wenig concentrirter, etwa 36 procentiger, Salzsäure versetzt ohne zu erwärmen. Filtrirt man nun, so wird bei längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös, und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man vorsichtig mit Wasser auf dem Filter auswaschen kann. Sie ist jedoch weit weniger consistent als die Kieselsäuregallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab. Weitere Versuche, insbesondere über ihren Wassergehalt im Vergleich mit den bekannten Hydraten der Titansäure, sollen mich später beschäftigen.

Nachdem ich diese Erscheinung öfters beobachtet, fand ich zufällig eine Angabe H. Rose's,³⁾ welcher schon in seiner ersten Abhandlung über Titan erwähnt, er habe manchmal eine solche Gelatina erhalten; weiter untersucht hat er sie jedoch nicht. Diese Notiz ist merkwürdiger Weise nicht in die Handbücher übergegangen. Vielleicht misstraute man dieser Beobachtung aus demselben Grunde, der mich anfangs an meiner Annahme zweifeln liess. Es konnte nämlich ein geringer Gehalt an Kieselsäure, welche sich in gelatinöser Form ausgeschieden hätte, die Ursache der Erscheinung, und die in der Gallerte enthaltene Titansäure nur mechanisch mitgerissen sein. Um diese Möglichkeit auszuschliessen, wurde eine Portion reiner Titansäure mehrmals mit Flusssäure abgedampft, um jede Spur Kieselsäure mit Sicherheit zu entfernen. Die Flusssäure war aus einer Platinretorte destillirt und hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Die so behandelte Titansäure wurde in einer Platinschale mit Kaliumcarbonat am Gebläse geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und wie oben mit concentrirter Salzsäure versetzt. Auch in diesem Fall

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 33, 35.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 351.

³⁾ Gilb. Annual. 73, 76 (1823).

trat die Bildung einer Gallerte ein, womit bewiesen ist, dass das Titansäure- wie das Kieselsäurehydrat in einer gallertartigen Modification aufzutreten vermag.

Diese Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, einen Weg zur Bestimmung des Atomgewichts des Titans zu finden, welcher mehr Garantien für die Richtigkeit der Resultate böte, als die bisher eingeschlagenen. Inzwischen sind von T. E. Thorpe ¹⁾ Atomgewichtsbestimmungen des Titans veröffentlicht und fernere in Aussicht gestellt worden. Wie ich glaube, würde die Reduktion des Disulfids zum Monosulfid, bei welcher ein Verlust von 28.5 pCt. Schwefel stattfindet, verbunden mit der Oxydation beider Körper zu Titansäure eine passende Methode darbieten, deren Anwendung zu Atomgewichtsbestimmungen ich mir vorbehalten möchte.

Nachdem es sich beim Titan gezeigt hat, dass das Sulfid nicht nur viel leichter, sondern auch weiter reducirt wird, als die Titansäure, da bei ersterem das Monosulfid, bei letzterer im günstigsten Falle das Sesquioxid entsteht, gewinnen die Schwefelverbindungen dieser Gruppe überhaupt mehr Interesse, als man ihnen bisher schenkte. Vielleicht bieten sie den Weg dar, um auch bei den anderen hierher gehörigen Elementen zu niederen Oxydationsstufen zu gelangen; das Siliciumsulfid ist noch nicht auf sein Verhalten gegen Wasserstoff, die Sulfide des Zirkoniums und Thoriums überhaupt noch ungenügend untersucht worden. Besonders möchte ich auf die Schwefelverbindungen des Ceriums aufmerksam machen, über welche wir Angaben von Mosander ²⁾ und Beringer ³⁾ besitzen. Die des ersteren Forschers datiren vor der Auffindung des Lanthans und Didyms, die wir ihm verdanken; die des letzteren wenige Jahre nach dieser Entdeckung. Verschiedene Angaben Mosander's, bezüglich deren ich auf das Original verweise, lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass er das Disulfid des Ceriums, wenn auch in unreinem Zustand, unter den Händen gehabt hat. Sein aus Ceroxyd durch Glühen mit Hepar dargestelltes Schwefelcerium besitzt wenigstens verschiedene Eigenschaften, die darauf hinzuweisen scheinen, dass es nicht das Sesquisulfid war. Gelänge es in der That, auf diesem Weg eine Schwefelverbindung des vierwerthigen Ceriums zu erhalten, so wäre damit ein neuer Beweis für die Zugehörigkeit desselben zu dieser Gruppe von Elementen geliefert.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3014.

²⁾ Poggend. Annal. 11, 412 (1827).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 42, 134 (1842).

186. Otto Freih. v. d. Pfordten: Reduktion der Molybdänsulfide.

(Eingegangen am 28. März.)

Zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure in sauren Lösungen fällt man sie bekanntlich mit Schwefelammonium unter Zusatz einer verdünnten Säure und reducirt das gebildete Trisulfid im Wasserstoffstrom zu Disulfid. Schon früher hatte ich die Beobachtung gemacht, dass diese Methode keine absolute Schärfe besitzt, da man, wie ich bei ihrer Besprechung angab¹⁾, das erhaltene MoS_2 im Wasserstoff nicht übermässig glühen darf, weil sonst, besonders bei Anwendung eines Gebläses, das Gewicht constant und beträchtlich abnimmt, also partielle Reduktion zu Metall eintritt. Diese Beobachtung kann ich nunmehr vollkommen bestätigen, da es mir gelungen ist, sowohl das Trisulfid als das Disulfid des Molybdäns durch Reduktion mit reinem und trockenem Wasserstoff in metallisches Molybdän überzuführen. Man kann diese Reduktion im Platin- oder Porzellanrohr, wie im sogenannten Rose'schen Tiegel mittelst des Glasgebläses, erreichen; das erhaltene Metall zeigte eine graue Farbe und gab keine Reaktion auf Schwefel mehr. Während bei der Reduktion der Säure ein geringer Sauerstoffgehalt des Metalls sich durch einen violetten Schimmer des Produkts anzeigt, erkennt man einen geringen Schwefelgehalt an einer schwärzlichen Färbung.

Mit diesen Angaben im Widerspruch steht eine frühere H. Rose's²⁾, dass das Disulfid im Wasserstoffstrom unverändert bleibe. Der Grund zu dieser Verschiedenheit der Resultate ist vielleicht in der Beschaffenheit des angewendeten Wasserstoffs zu suchen, den Rose wohl nur ungenügend getrocknet hatte.

Die Thatsache, dass das Endprodukt beim Glühen der Molybdänsulfide im Wasserstoffstrom das Metall ist, steht im Einklang mit der Beobachtung Riche's³⁾, dass Wolframdisulfid auf diese Weise ebenfalls Metall liefert. Auffallend erscheint dagegen, dass man nach Moissan⁴⁾ aus Chromsesquisulfid nicht das Metall, sondern das Monosulfid erhält, während die Verbindungen des Chroms sonst leichter reducirt werden, als die des Molybdäns und Wolframs⁵⁾. Würde man bei energischer Behandlung mit Wasserstoff auch aus Chromsulfid das Metall erhalten, so wäre eine neue Uebereinstimmung im Verhalten der genannten Elemente gefunden, da alsdann ihre Sulfide, wie die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 150.

²⁾ Nach Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 2, 175.

³⁾ Ann. chim. phys. [3] 50, 27.

⁴⁾ Compt. rend. 90, 817.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 142.

Oxyde und Chloride, durch Reduktion mittelst Wasserstoff auf trockenem Wege die entsprechenden Metalle liefern würden. Beim Uran erhält man aus den Oxyden lediglich das Dioxyd, aus den Chloriden das Sesquichlorid; ob das Uransulfid durch Wasserstoff nicht vielleicht in ein Sesquisulfid verwandelt wird, ist noch nicht untersucht worden.

Reduktion des Molybdänglanzes.

Nicht nur die künstlich dargestellten Schwefelverbindungen des Molybdäns sondern auch dessen in der Natur vorkommendes Sulfid, der Molybdänglanz, lässt sich durch Wasserstoff zu Metall reduciren. Natürlich erfolgt diese Umwandlung beträchtlich schwieriger als die der amorphen Sulfide.

Ich bewirkte die Reduktion des Molybdänglanzes in einem Platintiegel mit dem stärksten Feuer eines guten Gebläses bei starkem Wasserstoffstrom. Reducirt man dickere oder dünnere Blättchen, so tritt das Metall in Pseudomorphosen von grauer Farbe nach diesen auf. So erhielt ich aus 0.1488 g Glanz, der in drei ziemlich dicken Blätteraggregaten bestand, in 40 Minuten 0.1008 g Metall in denselben Formen wieder. Der Verlust an Schwefel betrug hier 32.3 pCt. statt 40 pCt. Das Innere der Stückchen war noch schwärzlich, die äusseren Schichten dagegen homogen grau gefärbt. Eine andere Portion, 0.4589 g., aus feineren Lamellen bestehend, wurde nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden zu 0.2932 g Metall reducirt und verlor demnach 36.1 pCt. Schwefel. Auch hier konnte man erkennen, dass das Metall noch genau die Form des angewandten Minerals besass.

Feingebeutelter Glanz endlich gab fast genau den berechneten Schwefel ab: 0.3973 g verloren nach 3 Stunden (in mehreren Absätzen, in denen die Masse jedesmal mit dem Platinstab umgerührt wurde) 39.5 pCt. Schwefel statt 40 pCt.

Damit ist die Reduktion des Molybdänglanzes erwiesen.

Darstellung des metallischen Molybdäns.

Um das metallische Molybdän in grösseren Quantitäten rein zu erhalten, ist nur eine einzige Methode bekannt, nämlich die Reduktion der Molybdänsäure durch Wasserstoff. Durch Weissglühen der Molybdänoxyde im Kohlentiegel erhält man kein reines, sondern kohlenstoffhaltiges Metall; die übrigen angegebenen Bildungsweisen¹⁾ eignen sich nicht zur Darstellung irgend beträchtlicher Mengen. Es scheint mir nun, dass die Reduktion der Molybdänsulfide im Wasserstoffstrom einige Vortheile vor der entsprechenden der Oxyde bietet, während die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen sind. Daher möchte ich als Darstellungsmethode des Metalls speciell die Reduktion des gefällten

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 2, 158.

Trisulfids an Stelle der bisher als Ausgangsmaterial gewählten Molybdänsäure empfehlen.

Um letztere absolut rein zu erhalten, muss man sie nach Debray¹⁾ in Platingefässen sublimiren und die dabei entstehende voluminöse Säure mittelst des Ammoniumsalzes in dichte umwandeln. Dagegen kann man aus einem mehrfach umkrystallisirten molybdänsauren Salz leicht vollkommen reines, natürlich möglichst schwefelfreies Molybdänsulfid bekommen. Ferner erhält man nach L. Meyer und Haass²⁾ aus der Molybdänsäure nur schwierig ganz sauerstofffreies Metall, weshalb sie empfehlen, dieses durch Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoffstrom von Sauerstoff zu befreien; Liechti und Kempe³⁾ haben dies auch ausgeführt. Eine ähnliche Maassregel ist bei der Reduktion der Sulfide nicht nöthig; auch kann man sich leicht davon überzeugen, ob das erhaltene Produkt gänzlich schwefelfrei ist.

Für manche Zwecke endlich, besonders zur Darstellung der Molybdänchloride (und ähnlicher Körper), erscheint die Gewinnung des nöthigen Metalls aus Sulfid auch deshalb vortheilhafter, weil in diesem Fall die geringste Spur Sauerstoff im Metall bei der nachherigen Behandlung mit Chlor zur Bildung von Oxychloriden Veranlassung giebt, während die bei minimalem Schwefelgehalt des Metalls entstehende geringe Menge Chlorschwefel sich leicht entfernen lässt.

Das durch völlige Reduktion der Sulfide erhaltene Metall gleicht im Aussehen ganz dem durch Reduktion der Oxyde erhaltenen, und beide Metallpräparate geben die für das Molybdän angegebenen Reaktionen. Nur habe ich beim Erhitzen derselben mit wenig concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung erhalten, während die Handbücher der Chemie, wohl nach älteren Angaben, von braunen Massen oder Lösungen sprechen, die hierbei entstehen sollen. Diese grüne Flüssigkeit ist lange Zeit an der Luft beständig; ob sie, wie ich vermüthe, das Molybdän als Sesquioxyd oder als ein anderes Oxyd enthält, gedenke ich noch zu entscheiden.

Zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure.

Die bisher angeführten Thatsachen nöthigen zu einer erneuten Besprechung der von Liechti und Kempe⁴⁾ beschriebenen Methode zur Bestimmung der Molybdänsäure, welche in der Reduktion des aus

¹⁾ Compt. rend. 66, 732, wo er noch angiebt, dass das entstehende Metall das Porzellan der angewandten Röhre angreife. Dies kann man vermeiden, wenn man anstatt die Temperatur so hoch zu steigern, wie Debray, lieber die Reduktion etwas länger dauern lässt.

²⁾ Diese Berichte VI, 991.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 344.

⁴⁾ l. c.

saurer Lösung gefällten Trisulfids zu Disulfid mittelst Wasserstoff besteht. Für gewöhnliche analytische Zwecke erscheint sie auch jetzt noch vollkommen ausreichend; zumal da der nach der Vorschrift gefällte Niederschlag stark schwefelhaltig ist. Hiervon überzeugt man sich leicht, wenn man es versucht, ihn zu Metall zu reduciren, wobei man keine constanten Zahlen, oder ihn durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel zu befreien, wobei man kein reines Trisulfid erhält. Man hat also bei schwachem Erhitzen¹⁾, besonders wenn man keinen absolut trockenen Wasserstoff verwendet, keine Reduktion zu Metall zu befürchten. Vielleicht liesse sich zu analytischen Zwecken das Trisulfid auch durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in Disulfid verwandeln.

In jedem Falle aber ist die Methode in dieser Form ziemlich zeitraubend. Dies rührt davon her, dass man genöthigt ist, den erhaltenen Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter zu sammeln und von dem alsdann bei derselben Temperatur getrockneten einen aliquoten Theil zu nehmen, weil man das Filter mit dem anhaftenden Theil desselben nicht veraschen darf, ohne eine Reduktion zu Metall befürchten zu müssen; beides lästige und zeitraubende Operationen.

Daher möchte ich selbst für einfache analytische Zwecke empfehlen, die besprochene Methode mit folgender Modifikation auszuführen: Der bei beliebiger Temperatur getrocknete Niederschlag wird möglichst vom Filter losgelöst und in den Tiegel gebracht; alsdann wickelt man dasselbe sorgfältig zusammen und verascht es am Platindraht. Die ganze Masse wird nun in einem Strom reinen und trockenen Wasserstoffs zu Metall reducirt. Man verwendet zweckmässig einen kleinen Platintiegel, obwohl es scheint, als würde derselbe durch öfteren Gebrauch bei dieser Operation früher brüchig als sonst; doch ist der Gewinn an Zeit und Mühe bedeutend, da die Reduktion im Porzellantiegel weit langsamer erfolgt. Das Auslöschen der Wasserstoffflamme bewirkt man am besten durch Anblasen des Tiegels mit Luft aus dem Gebläse bei fortgehendem Wasserstoffstrom. Dieses Verfahren bietet dann ein vollständiges Analogon zu der Ueberführung der Molybdänsäure in Metall und ich verweise daher bezüglich einiger Details nochmals auf meine Besprechung²⁾ letzterer Methode.

Zum Atomgewicht des Molybdäns.

Die gute Uebereinstimmung der von Liechti und Kempe³⁾ bei der Analyse der Molybdänchloride erhaltenen Resultate veranlassten damals Lothar Meyer, aus denselben das Atomgewicht des Mo-

¹⁾ cfr. Ann. Chem. Pharm. 222, 151 »Begnügt man sich jedoch mit u. s. w.«

²⁾ l. c. S. 147.

³⁾ l. c.

lybdäns zu berechnen. Von diesen theilweise auch in sein neues Werk¹⁾ aufgenommenen Zahlen beziehen sich eine grosse Anzahl auf das bei der Reduktion des Trisulfids erhaltene zweifach Schwefelmolybdän. Nach dem bisher Gesagten glaube ich nun, dass dieser Theil der analytischen Ergebnisse Liechti und Kempe's zur Beurtheilung des Atomgewichts nicht herangezogen werden darf. Denn man kann wohl annehmen, dass dies nur in der Ueberzeugung geschehen ist, die Reduktion könne das Disulfid nicht überschreiten. Ein Zwischenstadium der Reduktion kann zwar bei bestimmten Verhältnissen, Temperatur u. s. w. längere Zeit beständig sein; allein es besteht doch mindestens keine Gewissheit darüber, ob diese Bedingungen absolut genau getroffen, resp. in unserm Fall nicht eine wenn auch noch so geringe partielle Reduktion zu Metall eingetreten war. — Behält man hiernach zur Beurtheilung des Atomgewichts des Molybdäns von der grossen Zahl der Analysen Liechti und Kempe's nur diejenigen bei, welche sich nicht auf die Bestimmung des Molybdäns als Disulfid beziehen, so kommen die Chlorbestimmungen in drei untersuchten Chloriden in Betracht. Diese ergeben Zahlen, aus welchen sich das Atomgewicht für $H = 1$ zu 95.60—96.23, im Mittel zu 95.92 berechnet.

Von anderen zuverlässigen Bestimmungen des Atomgewichts besitzen wir nur noch die durch Reduktion der Molybdänsäure zu Metall ausgeführten von Dumas, Debray und Rammelsberg. Die Mittel aus den von jedem Einzelnen erhaltenen Zahlen sind: 95.65, 95.3 und 96.18; daher das Gesamtmittel aus den Reduktionsversuchen Aller = 95.74. Dumas stellte die zu seinen Versuchen benutzte Molybdänsäure durch Rösten von natürlichem Schwefelmolybdän in Sauerstoff dar. Debray sublimirte sie, wie oben erwähnt, in Plattingefässen; er giebt ferner an, dass der Beginn der Reduktion stets von einem Mitführen von Materie begleitet sei, die einen rothen Ring über und vor dem Schiffchen (in dem Glasrohr) bildet. Man muss sorgfältig diese Materie aus dem Rohr herausbringen, indem man sie der successiven Einwirkung von Salpetersäure und Ammoniak unterwirft, und ihr Gewicht bestimmen, das nicht zu vernachlässigen ist. Dumas hat Aehnliches nicht beobachtet; auch Rammelsberg giebt nichts über diesen Punkt an, wie überhaupt seine Bestimmung nur in einer beiläufigen Angabe mitgetheilt ist. — Leider scheinen endlich bezüglich der Zahlenangaben Debray's beim Druck Irrthümer vorgefallen zu sein, denn L. Meyer²⁾ hat beim Nachrechnen der Resultate andere Werthe bekommen, als in der Originalabhandlung angegeben waren.

¹⁾ L. Meyer und K. Senbert: Die Atomgewichte der Elemente; der Kürze halber verweise ich betreffs aller noch zu erwähnenden Bestimmungen des Atomgewichtes auf dieses Buch.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 364.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint das Atomgewicht des Molybdäns noch nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt, als man bisher annehmen konnte, solange man sämtliche Versuche Liechti und Kempe's zur Entscheidung heranziehen durfte. Eine Neubestimmung desselben erscheint demnach keineswegs mehr unnöthig. Vielleicht dürfte es sich für eine solche empfehlen, vergleichende Versuchsreihen über die Reduktion des Molybdäntrioxyds und -trisulfids anzustellen und zwar kann man letzteres unbedenklich im Schiffchen und Rohr reduciren, während sich für die Molybdänsäure die Anwendung eines Platintiegels und der Vorsichtsmaassregeln besser eignen, die ich am mehrfach genannten Orte angegeben habe und welche vor allen Verlusten durch Sublimation der Säure schützen.

187. L. Rügheimer: Methode zur Synthese von Chinolin-derivaten.

(Eingegangen am 26. März.)

In einer Notiz über Abkömmlinge der Malonsäure gab ich vor Kurzem¹⁾ der Hoffnung Ausdruck, dass es gelingen möchte, von den im Ammoniakrest durch aromatische Radikale substituirten Malonamidsäuren ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen. Ich habe mich in der That nicht getäuscht; die genannten Säuren lassen sich mit Leichtigkeit durch Phosphorsuperchlorid in Abkömmlinge des Chinolins überführen.

Was zunächst die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Säuren, betrifft, so habe ich bereits in der oben citirten Notiz erwähnt, dass mir die Gewinnung der Malonanilsäure anfänglich Schwierigkeiten bereitete, dass ich jedoch schliesslich durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Malonsäure auf 105° eine Säure in grösserer Ausbeute erhalten konnte, welche bei 132° unter Zersetzung schmilzt und sehr wahrscheinlich Malonanilsäure — oder wie die Säure wohl besser genannt wird Malonanilidsäure — $C_6H_5NHCOCH_2COOH$, sei. In der That hatte der Körper einen Stickstoffgehalt von 8.12 pCt., während die gegebene Formel 7.82 pCt. verlangt, und scheint, soweit bis jetzt meine Erfahrungen reichen, die Methode der Gewinnung der Malonanilidsäure auch zur Herstellung ihrer Homologen geeignet zu sein.

Man erhitzt Anilin und Malonsäure in den angegebenen Mengenverhältnissen 1 Stunde in einem Salzbad auf 105°. Dabei erhält man eine zähflüssige Masse. Während der ganzen Dauer des Erwärmens

¹⁾ Diese Berichte XVII, 235.

findet Kohlensäureentwicklung statt, die um so stärker wird, je mehr man die Temperatur steigert. Da hiermit selbstverständlich eine Verringerung der Ausbeute verknüpft ist, so ist es rathsam, nicht höher und auch nicht längere Zeit als angegeben zu erhitzen.

Man trägt die Masse alsbald in kohlensaures Natrium ein, erhitzt, filtrirt nach dem Erkalten von dem in der Base Unlöslichen ab, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Hierauf wird die Säure durch überschüssige Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Für die Weiterverarbeitung genügt es übrigens, die Säure durch Auflösen in Alkohol vom Kochsalz vollständig zu befreien und durch Abdampfen der alkoholischen Lösung zur Trockene zu gewinnen. Freund¹⁾ hat die Malonanilidsäure auf anderem Wege erhalten und bereits durch verschiedene Salze charakterisirt.

Uebergiesst man 1 Theil fein gepulverter Malonanilidsäure mit der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols und trägt nach und nach unter häufigem Umschütteln 4 Theile Phosphorpentachlorid ein, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und erhitzt schliesslich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, so geht bis auf geringe Mengen eines braunen Körpers Alles in Lösung. Man destillirt sodann das Benzol aus dem Wasserbade ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und macht mit kohlensaurem Natrium alkalisch. Bei der Destillation mit den Wasserdämpfen geht nun mit den letzteren ein zu langen Nadeln erstarrender Körper über, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich bereits als rein erwies. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Zusammensetzung eines Trichlorchinolins:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4NCl_3$
C	46.56	46.51 pCt.
H	1.95	1.73 »
Cl	45.36	45.73 »

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Zustande fast geruchlos, dagegen riecht er bei gelindem Erwärmen deutlich nach Chinolin. Machte es diese Eigenschaft bereits in Anbetracht der Zusammensetzung des Körpers in hohem Grade wahrscheinlich, dass in der That ein Trichlorchinolin vorlag, so glaubte ich denselben dennoch zur völligen Sicherstellung seiner Constitution in Chinolin überführen zu sollen. Ich bediente mich hierzu des von Baeyer²⁾ bei der Reduktion des Dichlorchinolins eingeschlagenen Verfahrens. Der Körper wurde mit der fünfzehnfachen Menge mit Jodwasserstoff gesättigten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Diese Berichte XII, 1321.

Eisessigs 6 Stunden auf 240° erhitzt. Die erhaltene rothe Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei erhielt ich ein deutlich nach Chinolin riechendes Oel. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe mit den Wasserdämpfen destillirt, sodann mit einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure 15 Minuten lang gekocht, nach dem Alkalischemachen nochmals mit den Wasserdämpfen destillirt, in Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren in das schwer lösliche Platindoppelsalz verwandelt. Dieses krystallisirte aus heisser, verdünnter Salzsäure in Form kleiner Nadeln und hatte die Zusammensetzung des Chinolinplatinchlorids. Dasselbe enthielt nach dem Trocknen bei 100° und schliesslich bei 107—112° bis zum constanten Gewicht 28.82 pCt. Platin; die Formel $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$ verlangt 29.14 pCt. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass der fragliche Körper in der That Trichlorchinolin ist.

Das Trichlorchinolin schmilzt bei 107.5° (uncorr.) und krystallisirt aus Alkohol in Form langer, farbloser Nadeln. Es ist in heissem Alkohol leicht, weniger in kaltem löslich, leicht löslich in Benzol und Ligroin. Was die Ausbeute betrifft, so erhält man etwas über 50 pCt. der angewandten Malonanilidsäure an mit den Wasserdämpfen flüchtigem Produkt.

Merkwürdig erscheint die Bildung beträchtlicher Mengen von Trichlorchinolin, selbst wenn man nicht mehr Phosphorsuperchlorid in Anwendung bringt, als die Gleichung:



erfordert. Dabei bildet sich neben Trichlorchinolin ein gelbes Oel, während Dichlorchinolin, dessen Entstehung nach obiger Gleichung von vornherein wahrscheinlich erschien, nicht mit Sicherheit unter den Produkten der Reaktion constatirt werden konnte. Allerdings ist unter diesen Umständen das Trichlorchinolin mit einem kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körper verunreinigt, von dem es durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht vollständig befreit werden konnte. Es wird meine Aufgabe sein, den Verlauf der Reaktion festzustellen.

Was die Constitution des Trichlorchinolins betrifft, so wird man wohl nicht fehlgreifen, wenn man annimmt, dass alle drei Chloratome Wasserstoffatome im Pyridinring des Chinolins substituiren. Doch soll auch diese Frage experimentell entschieden werden. Andererseits werde ich versuchen, ob auch andere Mittel geeignet sind, die Malonanilidsäure und analog constituirte Säuren in Chinolinderivate überzuführen. Sollte dies aber auch nicht gelingen, so eröffnet bereits die verhältnissmässig glatte Ueberführung der genannten Säuren in Chinolinderivate durch Phosphorsuperchlorid die Aussicht auf die Herstellung einer grossen Reihe von Körpern, deren Untersuchung zum Theil grosses

Interesse in Anspruch nehmen darf; es ist wohl kaum zweifelhaft, dass es gelingen wird, auch mit Hilfe der nach der synthetischen Methode von Conrad so leicht zu beschaffenden substituirten Malonsäuren zu Chinolinderivaten zu gelangen. Die Untersuchung in der von mir angedeuteten Richtung wird voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen, und wenn ich bereits hiermit die ersten Anfänge derselben der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht es, um mir die ungestörte Bearbeitung des von mir in Angriff genommenen Gebietes zu sichern.

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

188. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber Malonanilidsäureäther, Malon-*p*-toluidsäure und Methyltrichlorchinolin.

(Eingegangen am 26. März.)

Malonanilidsäureäther. Der Eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ der Gesellschaft über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Anilin auf das van't Hoff'sche Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, betreffen. Wir haben diese Untersuchung gemeinschaftlich fortgesetzt. Das Studium der Reaktion des genannten Chlorides auf die Basen wird wesentlich durch die Beobachtung erleichtert, dass es nicht nöthig ist, das Chlorid, dessen Reindarstellung immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, zu diesem Zwecke zu isoliren. Wir übergossen 2 Theile gut getrocknetes, äthmalonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{COOK}$, mit wasserfreiem Benzol und liessen unter Kühlung nach und nach 1 Theil in Benzol gelösten Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion wurde sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu dem so erhaltenen Produkt liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls mit Benzol verdünntes, überschüssiges Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Ausgeschiedenen abfiltrirt, die Benzollösung durch successives Waschen mit Salzsäure und Wasser von Anilin befreit und dann der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach längerem Stehen strahlig-krySTALLINISCH erstarrt. Nachdem der Körper durch Ausbreiten auf Gypsplatten vom anhängenden Flüssigen befreit worden war, wurde er zur Abscheidung einer in Aether unlöslichen Beimengung in Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt und wieder der Verdampfung über-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 236.

lassen. Zur vollständigen Reinigung nahmen wir den Körper in Aether oder Benzol auf, versetzten mit etwas hochsiedendem Ligroin und liessen bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels krystallisiren. Der so erhaltene Körper schmolz bei 38—39°. Der niedrige Schmelzpunkt und die Eigenschaft, leicht in überschmolzenem Zustand, namentlich in Gegenwart einer Flüssigkeit, zu verharden, machten eine Reinigung durch Umkrystallisiren in anderer als der angegebenen Weise unmöglich. Die Analyse zeigte, dass der Körper Malonanilidsäureäther, $C_6H_5NHCOC_2H_4COOC_2H_5$, ist.

	Gefunden	Berechnet
C	64.02	63.77 pCt.
H	6.71	6.28 »
N	7.10	6.76 »

Der Malonanilidsäureäther ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wird er zersetzt, in welcher Weise, ist bis jetzt noch nicht festgestellt. Den bei 208—210° schmelzenden Körper, dessen Entstehung der Eine von uns bei dieser Reaktion noch constatirt hat, haben wir bis jetzt nur in so kleinen Mengen erhalten, dass uns selbst die Feststellung seiner Zusammensetzung unmöglich war. Lässt man Anilin auf Aethylmalonylchlorid in Gegenwart von siedendem Benzol einwirken, so erhält man die gleichen Produkte.

Malon-*p*-toluidsäure und Methyltrichlorchinolin. Die Malontoluidsäure lässt sich nach demselben Verfahren aus *p*-Toluidin und Malonsäure gewinnen, wie es der Eine von uns in der vorhergehenden Abhandlung für die Darstellung der Malonanilidsäure angegeben hat. Die Malontoluidsäure krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, in welchen Mitteln sie ziemlich leicht löslich ist, in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Diesen Schmelzpunkt zeigt der Körper, wenn man ihn in ein bereits auf 154° erhitztes Bad bringt. Erwärmt man ihn allmählich, so beginnt er bereits weit unterhalb des angegebenen Schmelzpunktes theilweise zu erweichen und ist auch bei niedrigerer Temperatur unter vollständiger Zersetzung geschmolzen — offenbar, indem er sich vorher theilweise zersetzt hat.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $CH_3C_6H_4NHCOC_2H_4COOH$
N	7.63	7.25 pCt.

Behandelt man die Malontoluidsäure in derselben Weise mit Phosphorsuperchlorid, wie es in der vorhergehenden Abhandlung für die Malonanilidsäure angegeben ist, so erhält man Methyltrichlorchinolin,

welches auch in derselben Weise wie das Trichlorchinolin gereinigt wurde. Das Methyltrichlorchinolin krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 134° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}$
C	48.54	48.78 pCt.
H	2.79	2.44 »

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

189. W. Hemilian und H. Silberstein: Ueber Triphenylamidomethane.

(Eingegangen am 26. März.)

Von den Ammoniakderivaten des Triphenylmethans sind bis jetzt nur Körper bekannt, in denen die stickstoffhaltenden Gruppen den Wasserstoff in den Benzolkernen ersetzen.¹⁾ Ausgehend vom Triphenylmethanbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$, ist es uns gelungen, eine Reihe von Basen darzustellen, entstanden durch Vertretung des Wasserstoffatoms des Methans.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das nach der Angabe von Schwartz²⁾ dargestellte Triphenylmethanbromid. Dasselbe wurde durch Fällung einer concentrirten Benzollösung mit Ligroin gereinigt, in wasserfreiem Benzol gelöst und der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen ausgesetzt.

Triphenylamidomethan.

In eine heiss gehaltene Benzollösung des Bromids wurde trocknes Ammoniak eingeleitet, bis der bei der Reaktion sich bildende Niederschlag von Bromammonium sich nicht mehr vermehrte. Um diesen Punkt zu erreichen, ist es nothwendig, die Benzollösung, nach längerem Einleiten von Ammoniak, vom abgeschiedenen Niederschlage zu trennen und auf's Neue mit Ammoniak zu behandeln. Nur auf diese Weise gelingt es, die ganze Menge des Bromids in die entsprechende

¹⁾ Vorstehende Arbeit war schon abgeschlossen und die Hauptresultate bereits niedergeschrieben, als uns das 4. Heft der diesjährigen Berichte zugekommen ist. In demselben fanden wir eine kurze Abhandlung von Hrn. Otto Nauen: »Ueber das Triphenylmethyamin« (S. 442).

²⁾ Diese Berichte XIV, 1516.

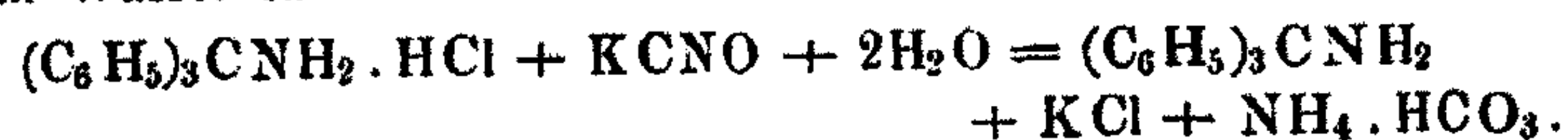
Amidoverbindung überzuführen. Die klar filtrirte Benzollösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand fein zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit viel kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Diese Operation des Auslaugens wurde so lange wiederholt, bis eine Probe von der filtrirten Lösung mit Ammoniak versetzt, keine Fällung mehr zeigte. Es bleibt hierbei immer ein in Säuren unlöslicher Rückstand zurück, welcher hauptsächlich aus Triphenylcarbinol besteht, dessen Bildung auf die zersetzende Einwirkung des kochenden Wassers auf die Triphenylamidomethansalze zurückzuführen ist. Die wässrige Lösung scheidet nach dem Versetzen mit Ammoniak die neue Verbindung in krystallinischer Form aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Substanz vollkommen rein. Der ganze Process verläuft glatt, ohne Bildung von irgend welchen Nebenprodukten: $(C_6H_5)_3CBr + 2NH_3 = (C_6H_5)_3CNH_2 + NH_4Br$.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz lieferte auf die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	88.03	87.86	—	pCt.
H	6.56	6.92	—	»
N	5.41	—	5.32	»

Das Triphenylamidomethan krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, es schmilzt bei 103° und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Es ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aether, schwieriger in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sowohl die Base, wie die weiter unten zu besprechenden Salze, zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit aus.

Es ist uns nicht gelungen, irgend ein Harnstoffderivat der Base zu erhalten. So scheidet sich — beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Lösung von cyansaurem Kalium — die freie Base aus, während die Cyansäure weiter mit Wasser saures kohlensaures Ammon liefert:



Ebenso konnten wir beim Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff auf 140° für sich oder bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge keine Veränderung wahrnehmen.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen die Base mit gelber Farbe auf und scheiden auf Zusatz von Wasser Flocken von Triphenylcarbinol aus, während in der wässrigen Lösung die entsprechenden Ammoniumsalze sich vorfinden.

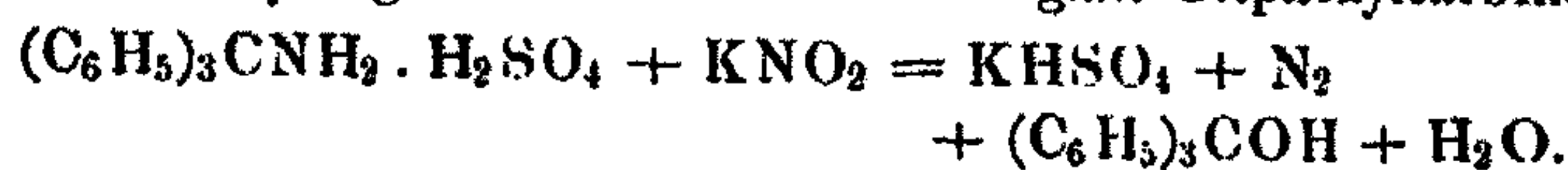
Salze des Triphenylamidomethans.

Sämtliche Salze krystallisiren mit Krystallwasser. Sie sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und werden durch Letzteres aus der alkoholischen Lösung gefällt. Sie haben sämmtlich einen sehr bitteren Geschmack.

Während die freie Base gegen kochendes Wasser sehr widerstandsfähig ist, zersetzen sich die Salze schon bei mässigem Erwärmen ihrer wässerigen Lösung. Dieselbe trübt sich beim Kochen und scheidet Flocken von Triphenylcarbinol aus, während die Lösung ein Ammoniumsalz enthält. Erwärmt man eine wässerige Lösung des schwefelsauren Salzes im zugeschmolzenen Rohr auf 130°, so wird es vollständig in Triphenylcarbinol und saures Ammoniumsulfat umgewandelt:



Durch salpetrige Säure werden die alkoholischen Lösungen der Salze in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen des schwefelsauren Salzes mit salpetrigsaurem Kalium entsteht glatt Triphenylcarbinol:



Das salzsaure Salz wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure und Fällen mit Wasser oder durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base erhalten. Es bildet farblose Prismen.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Chlorbestimmung auf die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.01	11.57 pCt.

Das Platindoppelsalz wird leicht durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit salzsäurehaltigem Platinchlorid und Fällen mit Wasser in Form von goldgelben Blättchen erhalten. Das Salz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe langsam über Schwefelsäure und vollständig bei 110°.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes gaben auf die Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	18.53	18.16	18.25	18.20 pCt.
H ₂ O	12.67	12.51	—	— »
C	42.80	—	43.09	— »
H	4.79	—	5.05	— »

Das salpetersaure Salz stellt zarte, atlasglänzende, weisse Blättchen dar. Beim Erhitzen wird es unter Verpuffen vollständig zersetzt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken, körnigen Aggregaten.

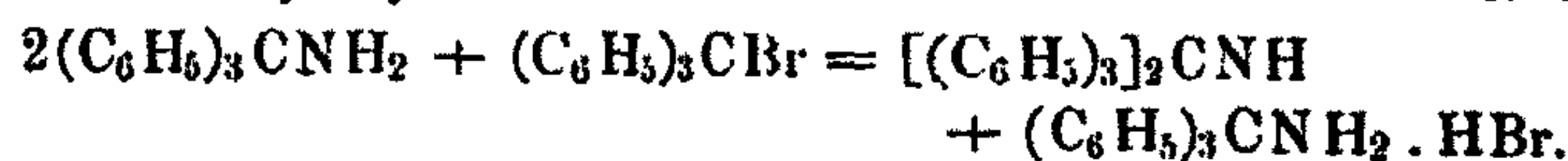
Acetyltriphenylamidomethan.

Wie durch Säuren, wird das Triphenylamidomethan auch durch Chloracetyl beim Erhitzen auf 100° zersetzt. Es spaltet sich die Amidogruppe ab und man erhält aus dem Produkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die bekannten, bei 159° schmelzenden Krystalle des Triphenylcarbinols. Beim mässigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit Chloracetyl, oder besser noch mit Essigsäureanhydrid, bildet sich dagegen das Acetylderivat. Die so erhaltene Lösung wurde unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen und der entstandene weisse Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine, farblose Nadeln, die sich leicht in Aether und Chloroform, schwieriger in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 207—208°.

Die Analyse lieferte auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHCH_3CO$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	83.63 pCt.
H	6.31	6.61 „

Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung von Triphenylamidomethan auf Triphenylmethanbromid die secundäre Base entstehen wird:



Beim Aufeinanderwirken der beiden Körper in einer wasserfreien Benzollösung scheidet sich wirklich $(C_6H_5)_3CNH_2 \cdot HBr$ aus, das zweite Produkt der Reaktion konnten wir jedoch nicht isoliren, vielmehr erhielten wir bei den vielen Versuchen, die wir in dieser Richtung angestellt haben, nach dem Umkrystallisiren immer nur Triphenylcarbinol. Beim Zusammenschmelzen des Amids und des Bromids findet eine complicirte Reaction statt. Die Erfolglosigkeit unserer Bemühungen, die secundäre Base zu erhalten, hängt wahrscheinlich von der Unbeständigkeit der Letzteren ab.

Es ist uns gleichfalls nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Triphenylamidomethan zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Erwärmt man die Base mit einem Ueberschuss von CH_3J auf dem Wasserbade, so erstarrt das Ganze sehr bald zu einer festen, undeutlich krystallinischen, weissen Masse. Dieselbe löst sich in Alkohol sowie in Wasser und ist als Gemisch substituirtter Jodammoniumsalze zu betrachten. Beim Behandeln derselben mit Alkalien erhielten wir ein Gemisch von Basen, aus welchem wir die einzelnen Bestandtheile nicht absondern konnten.

Auf ganz dieselbe Weise wie das Triphenylamidomethan können auch die methylieren, dimethylieren und phenylierten Basen dargestellt werden, nur ist hier der Umstand zu beachten, dass die Salze der methylieren Basen noch viel mehr unbeständig gegen Wasser und wässrige Säuren sind und dass die phenylierte Verbindung gar keine Salze mehr liefert.

Methyltriphenylamidomethan

wird erhalten durch Einleiten von trockenem Methylamingas in eine heisse Benzollösung des Triphenylmethanbromids. Nach der Beendigung der Reaktion wird vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Methylamin abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine klebrige Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und zuletzt aus Ligroin farblose Prismenaggregate der Methylbase liefert. Dieselben schmelzen bei 73°; beim Erkalten bleibt die Substanz sehr lange flüssig. Beim Füllen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheiden sich Öeltropfen aus, die erst nach und nach erstarren. Diese Verbindung ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHCH_3$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	87.91	87.89	—	
H	6.96	7.15	—	»
N	5.13	—	4.90	»

Das salzsaure Salz wird durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine wasserfreie Benzollösung der Methylbase als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und wird beim Kochen mit letzterem schnell in Triphenylcarbinol und $CH_3NH_2 \cdot HCl$ übergeführt.

Das Platindoppelsalz wird durch Vermischen der alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid und Füllen mit Wasser in Form gelber prismatischer Krystalle erhalten. Beim Kochen mit Wasser spaltet es sich in Platinchlorid und das salzsaure Salz, welches letzteres bei längerem Kochen weiter in der oben angegebenen Weise zersetzt wird. Das in dem Salze enthaltene Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator und konnten wir auch nicht dasselbe durch Erhitzen im Luftbade bestimmen. Die Substanz zeigt nach etwa einstündigem Erhitzen auf 110° eine bedeutende Gewichtsabnahme; bei weiterem Erwärmen auf dieselbe Temperatur findet jedoch eine zwar geringe, jedoch stetige Gewichtszunahme statt.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei den Platinbestimmungen und bei einer Wasserstoffbestimmung durch Verbrennung auf die Formel $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNHCH}_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	18.51	18.56	18.57	18.52 pCt.
H	4.88	5.40	—	— „

Dimethyltriphenylamidomethan

wurde von uns durch Einleiten von trockenem Dimethylamingas in eine erwärmte wasserfreie Benzollösung des Triphenylmethanbromids erhalten. Der nach dem Abdampfen der vom ausgeschiedenen $(\text{CH}_3)_3\text{NH} \cdot \text{HBr}$ abfiltrirten Benzollösung zurückbleibende Rückstand kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin gereinigt werden. Beim freiwilligen Verdunsten der Ligroinlösung erhält man grosse, salmiakähnliche, farblose Krystallaggregate. Dieselben schmelzen bei 97° und lösen sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser.

Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz genommen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	I.	II.
C	87.80	88.16	— pCt.
H	7.31	7.57	— „
N	4.89	—	4.91 „

Das salzsaure Salz wird in Form eines krystallinischen, weissen Niederschlages durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base erhalten. Die wässrige Lösung desselben trübt sich unter Ausscheidung von Triphenylcarbinol schon bei mässigem Erwärmen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich als krystallinischer, dunkelgelber Niederschlag — beim Versetzen der alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid und Stehenlassen — aus. Es ist wasserfrei und lieferte bei den Platinbestimmungen auf die Formel $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	20.01	19.38	19.56 pCt.

Phenyltriphenylamidomethan.

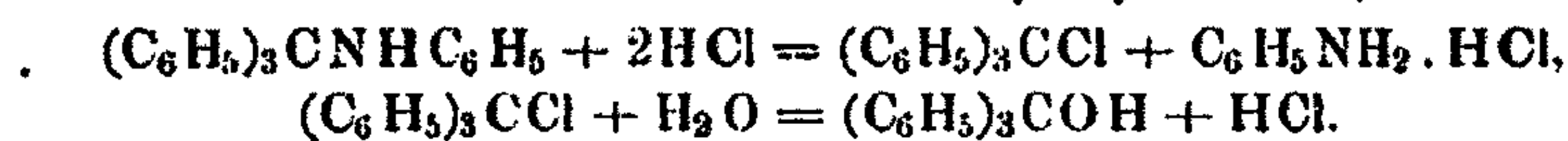
Diese Verbindung bildet sich, wenn eine Benzollösung von 1 Mol. Triphenylmethanbromid mit 2 Mol. in Benzol gelöstem Anilin versetzt wird. Unter bedeutender Erwärmung scheidet sich sofort bromwasser-

stoffsäures Anilin aus. Zur Vollendung der Reaktion ist es zweckmässig, das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die Benzollösung wird nun vom ausgeschiedenen $C_6H_5NH_2HBr$ getrennt und zur Trockne eingedampft. Dem Rückstand kann das in geringer Menge noch beigemengte unangegriffene Anilin durch warmen Alkohol entzogen werden. Zur weiteren Reinigung muss man die Substanz einige Mal aus Aetheralkohol oder Ligroin umkrystallisieren.

Die bei 110^0 getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	89.55	89.41	—	
H	6.27	6.68	—	
N	4.18	—	4.61	

Das Phenyltriphenylamidomethan krystallisirt aus Alkoholäther in sehr schönen, farblosen, mimetisch-hexagonalen Prismen, die bei 144.5^0 schmelzen. In Alkohol ist es äusserst schwer löslich, etwas leichter in Aether und Ligroin, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es hat keine basischen Eigenschaften mehr und bildet keine Salze. Durch concentrirte Säuren wird es schon in der Kälte in Triphenylcarbinol und das Anilinsalz der betreffenden Säure übergeführt. Besonders leicht vollzieht sich die Zersetzung beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Phenyltriphenylamidomethans. Schon die ersten Blasen von Salzsäure scheiden einen weissen Niederschlag aus, welcher sich als reines salzsaures Anilin erwies. Verdunstet man das Filtrat und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man reines Triphenylcarbinol¹⁾.



Aus den eben beschriebenen Eigenschaften und Reaktionen des Triphenylamidomethans sowie der methylirten, dimethylirten und phenylirten Verbindungen erhellt zur Genüge deren nur sehr schwach basischer Charakter. Unter dem Einfluss von Säuren zerfallen sie mehr oder weniger leicht unter Abspaltung der Amidogruppe, während der Rest direkt (bei Gegenwart von Wasser) oder indirekt Triphenylcarbinol liefert.

Die Zersetzung durch Salzsäure lässt sich beispielsweise folgendermassen formuliren:



¹⁾ Beim Kochen mit wässriger Salzsäure, in welcher das Phenyltriphenylamidomethan sich gar nicht löst, wird es nicht verändert. Durch Essigsäure wird es aber leicht in Triphenylcarbinol und Anilinaacetat übergeführt.

Die Verbindungen $(C_6H_5)_3CNR_2$ zeigen Säuren gegenüber eine Analogie mit den Säureamiden. Der Rest $(C_6H_5)_3C---$ verhält sich ähnlich wie CH_3CO--- . Dieser Umstand veranlasste uns, für die von uns dargestellten Verbindungen den Namen substituierter Amidomethane zu wählen.

Es ist danach leicht zu ersehen, dass man — durch Einwirkung von starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder durch Agentien, bei deren Einwirkung Säuren entstehen könnten, wie z. B. Chlor — keine Substitutionsprodukte der besprochenen Amidoverbindungen erhalten kann.

Einwirkung der Halogene.

Da die Triphenylcarbylgruppe $(C_6H_5)_3C---$ in den bekannten Triphenylmethanderivaten verhältnissmässig sehr widerstandsfähig gegen Halogene sich erwiesen hat, so war zu erwarten, dass die Einwirkung der Halogene auf die von uns dargestellten Basen sich ausschliesslich auf deren Amidogruppe beschränken wird, was sich auch in den meisten Fällen bestätigt hat. Durch Behandeln des Triphenylamidomethans sowie der methylieren Derivate desselben mit Jod erhielten wir Additionsprodukte, ähnlich, wenn auch nicht so glatt mit Brom, während Chlor auf die Triphenylcarbylgruppe substituierend einwirkt und die dabei entstehende Salzsäure sofort die Amidogruppe abspaltet.

Wird zu einer Lösung von Triphenylamidomethan in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zugefügt, so verschwindet die violette Jodfärbung augenblicklich und es scheiden sich aus der entstandenen braunen Flüssigkeit nach einigem Stehen sehr schön ausgebildete grosse Krystalle aus. Dieselben sind zweierlei Art: grosse, durchsichtige, dunkelrothe Prismen und schwarze, metallglänzende, undurchsichtige Säulen. Die abgegossene Mutterlauge scheidet beim Stehen wieder rothe und schwarze Krystalle aus, jedoch viel mehr von den letzteren, und aus den folgenden Fraktionen scheiden sich nur die schwarzen Krystalle aus. Die aus der ersten Portion abgeschiedenen grösseren Exemplare der beiden Krystallarten können von einander mechanisch getrennt werden. Da die Analyse in den schwarzen Krystallen einen grösseren Jodgehalt wie in den rothen gezeigt hatte, so versuchten wir durch Versetzen der Schwefelkohlenstofflösung der Base mit überschüssigem Jod ausschliesslich die schwarzen Krystalle zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Es hat sich erwiesen, dass die Bildung der einen oder der anderen Krystalle nicht soviel von der zugesetzten Jodmenge, als vielmehr von der Natur des angewandten Lösungsmittels abhängig ist. So bilden sich, wenn man Chloroform statt Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anwendet, unabhängig von der Menge des zugesetzten Jods, ausschliesslich

die rothen Krystalle, deren Identität mit den aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen festgestellt wurde. Löst man dagegen die rothen Krystalle in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung Ligroin hinzu, so setzen sich an den Gefässwänden undurchsichtige, metallglänzende Blättchen ab, deren Zusammensetzung mit der der oben erwähnten schwarzen Krystalle übereinstimmt.

Beide Krystallarten sind einfache Additionsprodukte von Jod und dem Triphenylamidomethan. In der That kann denselben durch Schütteln ihrer Schwefelkohlenstofflösung mit fein vertheiltem Silber oder Quecksilber alles Jod entzogen werden, und es resultirt hierbei die unveränderte Base ohne alle Nebenprodukte.

Rothe Krystalle. Dieselben können centimeterlang erhalten werden; sie sind ganz durchsichtig und sehr schön ausgebildet. Sie lösen sich schwer in Chloroform, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Ligroin. Vor den weiter zu beschreibenden Additionsprodukten zeichnen sie sich durch ihre verhältnissmässige Beständigkeit aus. Nur nach sehr langem Liegen an der Luft verlieren sie etwas Jod, werden matt und bedecken sich mit einem undurchsichtigen Ueberzuge. Aus Chloroform lassen sich die rothen Krystalle — unter theilweiser Zersetzung, die man durch Zugabe von etwas Jod zum Lösungsmittel vermeiden kann — umkrystallisiren. Alkohol löst die Krystalle, wie auch alle anderen unten beschriebenen Additionsprodukte, sehr leicht, jedoch unter Zersetzung, mit brauner Farbe auf. Die Lösung enthält freies Jod, wird durch wässrige Alkalien sofort entfärbt und scheidet dann farblose Krystalle des reinen Triphenylmethans aus. In kalter Schwefelkohlenstofflösung mit Quecksilber oder besser Silber geschüttelt, scheiden sie das Jodmetall aus, während in der farblos gewordenen Lösung die reine Base zurückbleibt.

Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen, von den schwarzen mechanisch getrennten, sowie die aus Chloroform dargestellten rothen Krystalle, haben die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3CNH_2J_2$, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44.44	—	—	45.16 pCt.
H	3.32	—	—	3.48 »
J	49.51	49.72	49.90	— »

Schwarze Krystalle. Beim langsamen Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung erhält man schön ausgebildete, mit einem starken kupferfarbenen Metallglanz versehene schwarze Säulen und Tafeln; beim Füllen mit Ligroin scheidet sich dasselbe Produkt in Form feiner metallglänzender Blättchen aus. Dieses Produkt ist weit unbeständiger als das vorhergehende. Die Krystalle riechen deutlich nach

Jod und verlieren dasselbe, indem sie dabei matt werden, beim längeren Liegen an freier Luft. Unlöslich in Ligroin, sind sie leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff und, unter Zersetzung, in Alkohol. Beim Behandeln ihrer kalten Schwefelkohlenstofflösung mit Silber, liefern sie Jodsilber, während in der Lösung die reine Base zurückbleibt.

Die von den verschiedenen Darstellungen stammenden, mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin ausgewaschenen und über Nacht an der Luft getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen Zahlen, die auf die Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2]_2J_3$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	39.55	40.05	—	—	
H	2.95	3.14	—	—	»
J	55.07	—	54.39	55.20	»

Beim Versetzen der Schwefelkohlenstoff- oder besser Chloroformlösung des Triphenylamidomethans in der Kälte mit einer Bromlösung, scheiden sich beim Stehen kleine körnige dunkelgelbe bis rothe Krystalle aus, die in Ligroin unlöslich sind und sich nur sehr schwierig in Schwefelkohlenstoff auflösen. Alkohol löst sie leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe; erwärmt man die Lösung, so wird sie sehr bald farblos, es entweichen Dämpfe von Aldehyd und es bildet sich das bromwasserstoffsäure Triphenylamidomethan. Kocht man die zerriebenen Krystalle mit wasserfreiem Benzol, in welchem sie fast unlöslich sind, so bildet sich gleichfalls das farblose bromwasserstoffsäure Salz neben Bromsubstitutionsprodukten des Benzols.

Beim Behandeln der zerriebenen Krystalle unter Schwefelkohlenstoff mit Silber liefern sie Bromsilber und die freie Base nebst einer sehr geringen Menge des bromwasserstoffsäuren Salzes.

Die Analysen der an der Luft während kurzer Zeit getrockneten Substanz lieferten auf die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2Br_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	54.41	54.71	—	
H	4.06	4.53	—	»
Br	38.19	—	38.46	»

Chlor wirkt auf das Triphenylamidomethan vollständig zersetzend ein. Leitet man trockenes Chlor in eine Benzollösung der Base, so scheidet sich nach einiger Zeit Chlorammonium aus, während die filtrirte Lösung beim Eindampfen nebst einer klebrigen Masse Krystalle liefert, die nach dem Umkrystallisiren sich als reines Triphenylcarbinol erwiesen.

Von den Halogenadditionsprodukten der methylylirten Triphenylamidomethane haben wir nur die Jodprodukte in analysirbarer Form erhalten können, während die Bromprodukte so unbeständig sind, dass an eine Analyse derselben nicht zu denken war. Chlor wirkt auch hier vollständig zersetzend ein.

Das Jodadditionsprodukt des Monomethyltriphenylamidomethans wurde erhalten durch Versetzen einer Schwefelkohlenstofflösung von 2.5 g der Methylbase mit 3 g in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod. Nach 24 Stunden schieden sich blauschwarze, lange metallglänzende Nadeln aus. Dieselben wurden mit Schwefelkohlenstoff so lange ausgewaschen, bis durch Versetzen einer Probe der Krystalle mit Ligroin das letztere sich nicht mehr merklich violett färbte.

Die an der Luft getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse gemäss der Formel $[(C_6H_5)_3CNHCH_3]_2J_7$ folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	61.94	62.91	62.70 pCt.

Das Jodadditionsprodukt des Dimethyltriphenylamidomethans wurde — auf ganz ähnliche Weise wie das vorhergehende Produkt — in Form sehr kleiner grauschwarzer Nadeln, welche an der Luft leicht Jod verlieren und dabei braun werden, erhalten. Diese Jodabspaltung vollzieht sich auch sehr leicht bei längerem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. Wir erhielten deshalb bei verschiedenen Darstellungen Produkte, in denen der Jodgehalt nicht constant war und zwischen 69—72 pCt. variierte, was jedenfalls über 4 Atome Jod auf 1 Molekül $(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2$ ausmacht.

Alle diese Jodadditionsprodukte, besonders die mit hohem Jodgehalt, sind sehr unbeständig; sie riechen nach Jod und verlieren dasselbe theilweise beim Liegen an der Luft und auch bei längerem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, wodurch die Darstellung derselben in vollkommen analysenreinem Zustande sehr erschwert und das nicht scharfe Stimmen der analytischen Resultate erklärt wird.

Die Zusammensetzung und das Verhalten der beschriebenen Halogenadditionsprodukte erinnert an die von Joergensen untersuchten Perjodide der Alkaloide.¹⁾

Bemerkenswerth ist der mit der Einführung der Methylgruppen steigende Jodgehalt derselben.

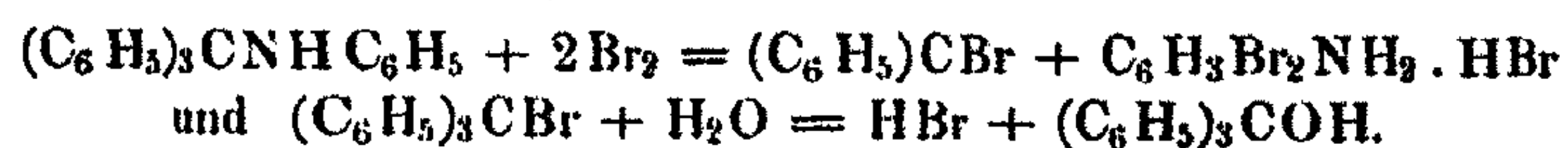
Etwas anders, als die methylylirten Basen, verhält sich das phenylylirte Triphenylamidomethan.

Giebt man zu dem in Schwefelkohlenstoff gelösten $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom hinzu, so scheidet sich ein

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 2, 3, 14, 15. N. F.

farbloser Niederschlag aus, der sich bei näherer Untersuchung als bromwasserstoffsäures Dibromanilin erwies, während der nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende Rückstand, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, nebst geringen Mengen von $C_6H_5Br_2NH_2$ Triphenylcarbinol lieferte.

Da trockener Chlorwasserstoff, wie oben erörtert wurde, das Phenyltriphenylamidomethan unter Abspaltung von salzsaurem Anilin zersetzt, so kann wohl die zersetzende Wirkung des Broms folgendermaassen formulirt werden:



Es ist uns gleichfalls nicht gelungen, ein einfaches Jodadditionsprodukt zu erhalten. Fügt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung von $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunlich gelbe Blättchen aus und in der Lösung bleiben noch andere von uns nicht näher untersuchte, unkrystallinische Produkte. Die gelben Blättchen enthalten nach einer Jodbestimmung 51 pCt. Jod, welches ihnen nur theilweise durch Silber entzogen werden kann. Es resultirt aber hierbei nicht das Phenyltriphenylamidomethan, sondern ein nicht krystallinischer, bei 200° noch nicht schmelzender jodhaltiger Körper, dessen Natur wir bis jetzt noch nicht ermitteln konnten.

Warschau, Universitätslaboratorium.

190. B. Gnehm: Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo.

(Eingegangen am 2. April.)

Eine neuerdings erschienene Patentanmeldung¹⁾ veranlasst mich, über einige Verbindungen zu berichten, welche bereits vor längerer Zeit dargestellt worden sind.

Bekanntlich sind die Bestrebungen, den künstlichen Indigo im Grossen vortheilhaft darzustellen, bis jetzt nicht mit Erfolg gekrönt. Selbst die einfache Methode: Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Aceton u. s. w. in Gegenwart von Alkali in Indigo²⁾ hat zu keinem gewinubringenden Verfahren geführt.³⁾ Eine Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung von billigem Orthonitrobenzaldehyd. Wird Benzaldehyd mit Salpetersäure resp. Salpeter-

¹⁾ Patentanmeldung No. 2699: Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo von Dr. H. Müller in Hersfeld.

²⁾ Deutsches Patent No. 19768 vom 24. Februar 1882.

³⁾ Richard Meyer, Entwicklung der Theerfarbenindustrie, S. 1053 u. f.

schwefelsäure behandelt, so entstehen relativ geringe Mengen der Ortho-nitroverbindung, während als Hauptprodukt Metanitrobenzaldehyd gebildet wird. Es fragt sich nun, ob die Ausbeute an Ortho-nitroverbindung nicht zu verbessern ist, wenn an Stelle von Benzaldehyd ein geeignetes Substitutionsprodukt der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen wird. So konnte durch Nitriren eines Chlorbenzaldehyds, der die Orthostellung unbesetzt hat, ein Chlororthonitrobenzaldehyd erhalten werden und aus diesem mit Aceton und Alkali Chlorindigo, ein Körper, der nach den Eigenschaften des Bromindigo¹⁾ zu schliessen, dem Indigblau sehr ähnlich sein müsste. Diese Anschauungen sind durch den Versuch zum Theil bestätigt worden.

Mein Ausgangsmaterial war ein Dichlorbenzaldehyd, welcher nach einer sich noch nicht zur Veröffentlichung eignenden Methode dargestellt war und der folgende Eigenschaften zeigt. Er krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen Krystallen, die bei 57–58° (uncorr.) schmelzen und bei 230–233° sieden. Eine Chlorbestimmung ergab:

0.270 g Substanz liefern	=	0.4395 g Chlorsilber	=	40.25 pCt. Chlor.
0.213 g » »	=	0.346 g »	=	40.17 » »

Der Körper ist demnach ein Dichlorbenzaldehyd, denn die Formel $C_7H_4Cl_2O$ verlangt 40.57 pCt. Chlor.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 152°.

Orthonitrodichlorbenzaldehyd. 1 Gewichtstheil Dichlorbenzaldehyd wird unter Köhlen langsam mit circa dem 15 fachen Gewichte Salpeterschwefelsäure versetzt; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das gebildete Nitroprodukt aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadelchen vom Schmelzpunkt 136–138° erhalten werden. Neben diesen bemerkt man auch durchsichtige Krystalle, die sich beim Trocknen trüben (wahrscheinlich in Folge Verlustes von Krystallalkohol) und dann ebenfalls den Schmelzpunkt 136–138° zeigen. Die

Nitrogruppe befindet sich zur $C \begin{matrix} O \\ | \\ H \end{matrix}$ -Gruppe in der Orthostellung, denn die Verbindung liefert mit Aceton und Natronlauge Chlorindigo.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XII, S. 1315.

²⁾ Dieses Produkt war in der Vitrine der HHrn. Bindschedler, Busch & Co. auf der schweizerischen Landesausstellung in Zürich vertreten. Die Arbeiten sind schon vor längerer Zeit ausgeführt und durch die Farbfabrik Bindschedler, Busch & Co. in Basel kurz beschrieben worden. Die betreffenden Schriftstücke wurden deponirt bei Notar Dr. Temme in Basel am 10. Mai 1882 und unter dem Titel: »Darstellung eines in die Indigo-reihe gehörenden, blauen Farbstoffes« bei der Société industrielle de Mulhouse am 22. Juli 1882. Eine ausführliche Beschreibung wird seiner Zeit folgen.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2485 g Substanz¹⁾ liefert = 0.345 g Chlorsilber = 34.32 pCt. Chlor.
Die Theorie für $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ erfordert = 35.5 pCt. Chlor.

Tetrachlorindigo ist in seinem Aeussern wie im Verhalten gegen Reagentien dem gewöhnlichen Indigblau sehr ähnlich. Reducirende Substanzen liefern Tetrachlorindigweiss; die Herstellung und Anwendung einer Küpe ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, denn die Reduktion erfolgt mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln nicht so leicht und das gebildete Indigweiss scheint schwerer in alkalischen Flüssigkeiten löslich zu sein, wie das gewöhnliche. Immerhin ist es gelungen, die Schwierigkeiten so weit zu heben, dass befriedigende Küpenfärbungen ausgeführt werden können.

Ebenso erfolgt die Bildung von Carmin nicht so einfach, wie bei Anwendung von gewöhnlichem Indigo. Es ist erforderlich, mit ziemlich viel anhydridhaltiger Schwefelsäure und bei höherer Temperatur zu arbeiten, als dieses sonst der Fall ist. Auch färbt dieser Chlorindigocarmin nicht so lebhaft und nicht so ächt wie das Handelsprodukt. Der Sublimation unterworfen verhält sich dieser Körper ganz ähnlich dem gewöhnlichen Indigblau; er verwandelt sich in violettrothe Dämpfe, die sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten.

Ganz analog sind die Eigenschaften eines Gemenges von Di- und Tetrachlorindigblau, welches erhalten wurde, als an Stelle von Dichlorbenzaldehyd ein Gemenge desselben mit Metamonochlorbenzaldehyd zum Nitriren u. s. w. angewandt worden war.

Amidodichlorbenzaldehyd. 10g Nitrochlorbenzaldehyd werden in einer Lösung von 100g Eisenvitriol in circa 1 L Wasser suspendirt und mit Ammoniak übersättigt; durch Destillation im Wasserdampfstrom wird die gebildete Amidoverbindung als gelbliche Masse erhalten, die aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 77—78°.

0.195 g Substanz ergab = 0.293 g Chlorsilber = 37.16 pCt. Chlor.
 $C_7H_3Cl_2NH_2O$ verlangt = 37.37 pCt. Chlor.

Ist in Wasser wenig löslich, besser in einer Natriumbisulfidlösung; aus letzterer durch Säuren oder Alkalien wieder fällbar. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung; mit concentrirten Säuren (z. B. Salzsäure von 40 pCt. Salzsäuregehalt) geht die Verbindung in Lösung und wird daraus durch Wasserzusatz gefällt. Geht durch Condensation mit Dimethylanilin und darauf folgende Oxydation in einen grünen

¹⁾ Die zur Analyse verwandte Substanz wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt so benutzt, wie sie bei der Acetonreaktion nach dem Waschen mit Alkohol resultirt.

Farbstoff über. Ammoniakalische Silberlösung wird nur sehr langsam reducirt.

Dichlorchinaldin. 10 g *o*-Amidodichlorbenzaldehyd, 20 g Aceton und 15 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1.12) werden am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das überschüssige Aceton abdestillirt worden, kann man das entstandene Chlorchinaldin in Aether aufnehmen. Es ist ein fester Körper von gelblicher Farbe, der sich in Mineralsäuren löst. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung vermischt, giebt die Base ein in feinen Nadeln krystallisirendes Pikrat; das Chromat besitzt hochgelbe Farbe. Schmelzpunkt 46°. Siedet bei 300° unzersetzt.

Erhitzt man Phenylhydrazin (5.4 g) mit Amidodichlorbenzaldehyd (7.8 g) auf 200°, so entsteht eine aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Vorstehende Arbeiten wurden auf meine Veranlassung in den Laboratorien der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Knietsch ausgeführt.

Basel, März 1884.

191. O. Fischer und E. Renouf: Einige Derivate des Chinolins und Pyridins.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. April.)

Im Anschluss an frühere Abhandlungen (diese Berichte XVI, 713 und 721 sowie 1183) über Chinolin- und Pyridinabkömmlinge seien hier noch einige Beobachtungen in Kürze mitgetheilt.

I. Oxydation der Orthochinolinsulfosäure¹⁾.

40 g Orthochinolinsulfosäure wurden in Kalilauge gelöst und in die mit etwa 1 L Wasser verdünnte Lösung allmählich eine 5 pCt.-Lösung von 140 g Kaliumpermanganat eingetragen. Das Oxydationsmittel wird anfangs sehr rasch verbraucht; beginnt die Einwirkung träge zu werden, so erhitzt man auf dem Wasserbade. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter

¹⁾ Da in neuerer Zeit die meisten Forscher sich der Bezeichnung α, β, γ für die Substitution im Pyridinkern des Chinolins bedienen, so habe ich die Namen der früher als α -Chinolinsulfosäure, α -Oxychinolin u. s. w. bezeichneten, im Benzolkern substituirten Produkte in Ortho, Meta und Para umgeändert. Die vierte noch mögliche Substitutionsstelle im Benzolkern des Chinolins kann man dann vielleicht mit Ana bezeichnen.

O. Fischer.

Schwefelsäure nahezu neutralisirt und die schwach alkalische Lauge concentrirt. Das auskrystallisirte schwefelsaure Kali saugt man ab, versetzt die eingeengte Mutterlauge mit dem 3fachen Volum Alkohol und filtrirt die erwärmte alkoholische Lösung vom Reste des Kalisulfats. Nach dem Abdestilliren des Alkohols versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und erhält alsdann einen reichlichen Krystallbrei von Chinolinsäure, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht im reinen Zustande gewinnen lässt.

Die Orthochinolinsulfosäure ist ein ausgezeichnetes Material zur Darstellung von Chinolinsäure. Aus 40 g Sulfosäure wurden 23 g der reinen Pyridindicarbonsäure gewonnen.

II. Oxydation des Orthooxychinolins.

Die Oxydation des Orthooxychinolins (früher als α -Oxychinolin und α -Chinophenol bezeichnet) wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die der Sulfosäure. Die stark verdünnte Lösung des Phenols wurde auf dem Wasserbade so lange mit einer 5 pCt.-Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, bis die letztere nach 5—10 Minuten langem Erwärmen nicht mehr entfärbt wird.

Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise, wie bei der Oxydation der Orthochinolinsulfosäure. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist auch in diesem Falle die Chinolinsäure, jedoch war die Ausbeute daran geringer, wie aus der Chinolinsulfosäure. Aus 40 g Oxychinolin wurden nur etwa 20 g Chinolinsäure erhalten. Vielleicht liefern erneute Versuche bessere Resultate.

III. Orthooxyhydroäthylchinolin.

Die Darstellung dieser Substanz wurde bereits früher beschrieben (diese Berichte XVI, 717). Sie bildet die Basis des »Kairin A«. Sie wird am leichtesten rein erhalten aus ihrem salzsauren Salz, welches unter dem Namen Kairin von den Farbwerken in Höchst a/M in vorzüglicher Reinheit in den Handel gebracht wird.

Man versetzt die wässerige Lösung des Kairins mit Soda, filtrirt die ausgeschiedene farblose Krystallmasse rasch ab und krystallisirt die Basis entweder aus verdünntem Alkohol oder auch aus Aether oder Ligroïn.

Die Kairinbasis krystallisirt in prächtigen, farblosen, monoklineu Prismen. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 76°, wird jedoch stets schon vorher etwas weich. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch. In kleinen Mengen destillirt die Base unzersetzt. Ihr Dampf besitzt einen stechenden, schwach an Aethylamin erinnernden Geruch.

Hrn. Prof. Haushofer verdanken wir die Krystallbestimmung der Substanz.

Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0.9711 : 1 : 1.3549$$

$$\beta = 72^\circ 54'.$$

Krystalle von prismatischem Habitus, welche gewöhnlich die Combination

$$\infty P \infty (100) = a, \infty P \infty (010) = b, -P (111) = \omega, \\ P (1\bar{1}\bar{1}) = o, P \infty (011) = r$$

repräsentiren. Ungeachtet der anscheinend guten Ausbildung der Flächen geben dieselben doch infolge häufiger Knickungen und Wölbungen ziemlich grosse Differenzen in den Winkeln.



	Gemessen	Berechnet
$a : r = (100) (011) =$	$*102^\circ 27'$	—
$r : r = (011) (0\bar{1}\bar{1}) =$	$*94^\circ 16'$	—
$\omega : \omega = (111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*112^\circ 34'$	—
$a : \omega = (100) (111) =$	$127^\circ 36'$	$127^\circ 11'$
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$96^\circ 57'$	$96^\circ 46'$
$o : a = (1\bar{1}\bar{1}) (100) =$	$108^\circ 0'$	$107^\circ 36'$

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; eine Axe steht annähernd normal auf der Fläche a.

Die Kairinbasis besitzt eine bemerkenswerthe Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung. Eine Probe, in Natron- oder Kalilauge gelöst, wird beim Schütteln durch den Sauerstoff der Luft sehr rasch zersetzt, indem sich schon nach einigen Minuten schwarze, humusartige Flocken abscheiden. Charakteristisch sind ferner folgende Reaktionen: Eine alkoholische Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt, durch Eisenvitriol werden dunkle, schwarzgrüne Flocken abgeschieden. Gegen Eisensalze ist die Kairinbasis überhaupt sehr empfindlich, vollkommen weisse Krystalle derselben werden z. B. durch den Eisengehalt des gewöhnlichen Filtrirpapiers schwach violett und bei längerem Liegen darin bräunlich gefärbt. Ferrocyankalium erzeugt in der sauren Lösung einen voluminösen Niederschlag, ziemlich schwer in Wasser löslich. Phosphorwolframsäure bringt einen sehr schwer löslichen, schwach gelblichen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen in ein dunkelgelbes Harz verwandelt.

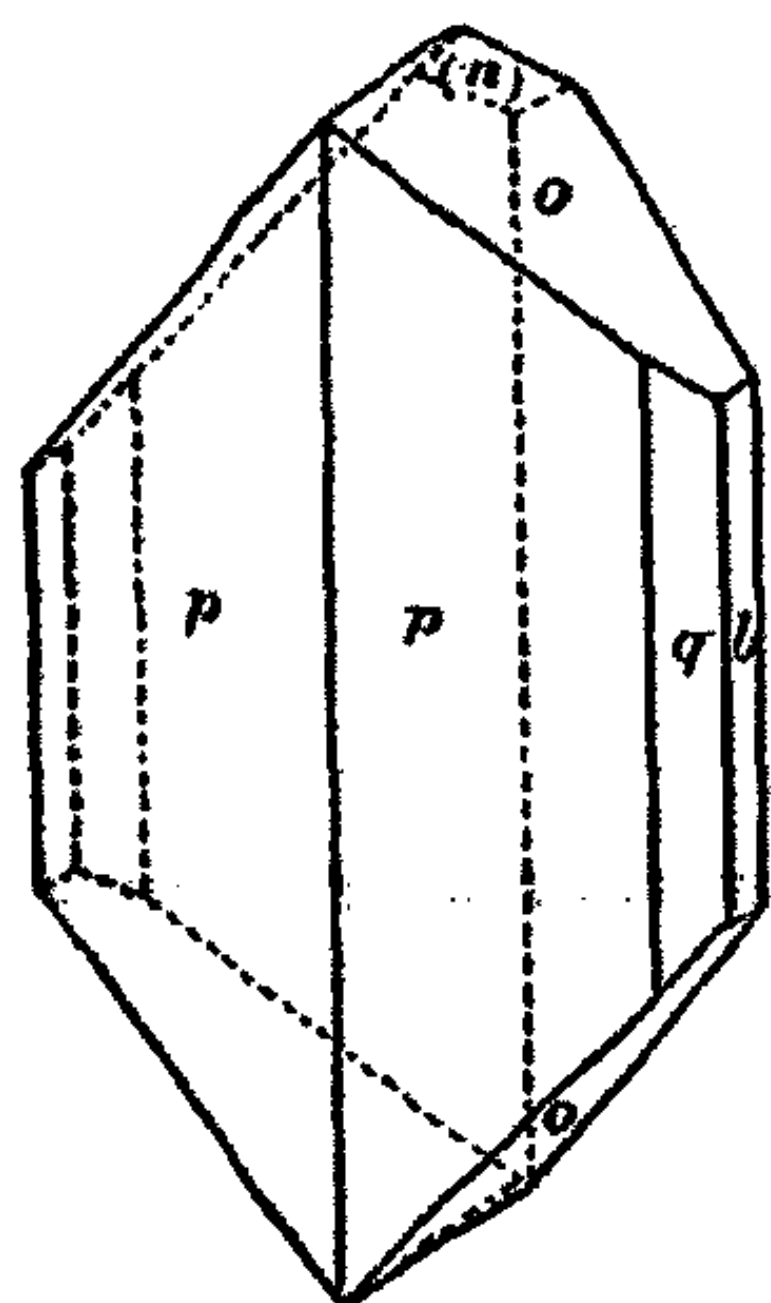
Versetzt man eine angesäuerte Lösung mit Natriumnitrit, so bildet sich ein intensiv gelber Farbstoff.

Kairin (salzsaures Orthooxyhydroäthylchinolin). Diese Substanz, welche in prächtigen, farblosen Nadeln oder Prismen in den Handel

gelangt, lässt sich durch langsames Krystallisiren aus Wasser in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen erhalten, deren Krystallbestimmung wir Hrn. Prof. Haushofer verdanken.

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.5945 : 1 : 0.9566.$$



Farblose, starkglänzende Krystalle von prismatischem Bau nach der Verticalaxe, durch die in bestimmtem, gleichbleibendem Sinne unvollzählig ausgebildeten Flächen anscheinend monoklin. Die prismatische Zone wird durch die stets vorwaltenden Flächen des primären Prismas $\infty P(110) = p$, ausserdem durch das Brachypinakoid $\infty \check{P}(010) = b$ und an manchen Krystallen durch das Brachyprisma $\infty \check{P}2(120) = g$ gebildet, welches aber stets nur in einem Flächenpaar auftritt und in der Regel schlecht entwickelt ist. Die Enden der Krystalle werden durch

die flache Hemipyramide $\check{P}12(1.12.12) = o$ abgeschlossen, welche in guter Ausbildung aber immer hemiedrisch mit monokliner Symmetrie auftritt. Jene Krystallhälfte, an der diese Pyramide fehlt (in der Figur die hintere Hälfte) besitzt oft das Makrodoma $\frac{3}{7}\check{P}(307) = (n)$ als einzelne, kleine, aber scharf gebildete Fläche.

	Gemessen	Berechnet
$\alpha : o =$	$93^{\circ} 2'$	—
$p : p =$	$118^{\circ} 32'$	—
$o : p =$	$115^{\circ} 36'$	$115^{\circ} 34'$
$q : p =$	$80^{\circ} 0'$	$79^{\circ} 29'$ (über b)
$n : p =$	$119^{\circ} 12'$	$119^{\circ} 13'$

Ebene der optischen Axen das Makropinakoid $\infty P\infty$, erste Mittellinie die Verticalaxe.

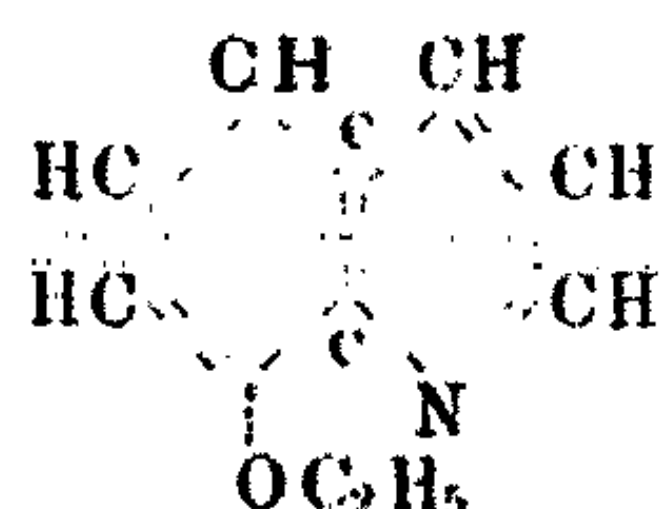
Das Kairin ist leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Sein Geschmack ist anfangs kühlend salpeterartig, hinternach bitter. Eine verdünnte, wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenchloridlösung eine rasch wieder verschwindende violette Reaction, mehr Eisenchlorid erzeugt eine tiefbraune Färbung, in concentrirter Lösung einen dunkel braunschwarzen Niederschlag. Platinchlorid oxydirt die Verbindung beim Kochen unter Rothfärbung. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Kairins gegen Kaliumdichromat. Eine verdünnte neutrale Lösung desselben in Wasser giebt nämlich mit Kaliumdichromatlösung

zuerst eine dunkle Färbung, nach wenigen Sekunden scheidet sich alsdann ein schwer löslicher, tief dunkel violetter Farbstoff ab, der sich in Alkohol mit mauveähnlicher Farbe löst.

Ferricyankalium erzeugt in wässriger Kairinlösung beim Kochen eine dunkel gelbgrüne Färbung.

IV. Aethoxychinolin.

Diese Aethylverbindung des Orthooxychinolins ist bereits kurz in diesen Berichten XVI, 717 beschrieben. Dieselbe besitzt die folgende Constitution



Ueber diesen Körper sind noch einige Beobachtungen gemacht worden. Das Aethoxychinolin destillirt schwer mit Wasserdämpfen und wird aus dem Destillat in zolllangen, weichen, farblosen Nadeln erhalten. Von den Salzen der Basis sind das Sulfat, Hydrochlorat und Oxalat sehr leicht löslich sowohl in Wasser wie in Alkohol. Das Pikrat ist in Wasser und auch in Alkohol schwer löslich, aus siedendem Weingeist erhält man es in schwefelgelben Nadeln, die bei 180—181° schmelzen.

Aethoxyhydrochinolin. Die Darstellung dieser Substanz ist ebenfalls schon beschrieben, ebenso ihr Nitrosoderivat, welches letzteres in prächtigen, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 113° krystallisirt. Von den Salzen des Aethoxyhydrochinolins ist das salzsaure Salz in Salzsäure ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus in farblosen Prismen ab. Das Oxalat krystallisirt aus wenig Wasser in farblosen, würfelförmlichen Krystallen, das Sulfat bildet centimeterlange, flache Nadeln, die in Wasser leicht, in Schwefelsäure schwerer löslich sind. Das Pikrat löst sich sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Aus etwa 75 pCt. Alkohol wurde dasselbe in schönen, orange-gelben Prismen gewonnen.

Acetylderivat. Mischt man Aethoxyhydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, so giebt sich eine Einwirkung alsbald durch starkes Erwärmen der Lösung kund. Es wird nun noch einige Zeit gekocht, die gebildete Acetylverbindung mit Wasser gefällt und mit Aether aufgenommen. Das Acetylderivat bildet ein hellgelbes Oel, welches bei 307° unzersetzt siedet. Die Substanz ist neutral. Concentrirte Mineralsäuren spalten beim Kochen leicht wieder die Acetylgruppe ab.

Bei 110° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$
C	71.5	71.2 pCt.
H	8.2	7.7 »

Aethoxyhydroäthylchinolin (Aethylkairin) wird, wie die entsprechende, schon beschriebene (l. c.) Methylverbindung, dargestellt durch Erhitzen von Aethoxyhydrochinolin mit der berechneten Menge Bromäthyl unter Druck während einiger Stunden auf 120—130°. Nach dem Erkalten findet sich in den Röhren eine krystallinische Masse des bromwasserstoffsäuren Salzes des Aethylkairins abgeschieden. Man löst letzteres in Wasser, füllt mit Soda und extrahirt mit Aether. Der ätherische Extrakt wird fraktionirt. Das Aethylkairin siedet bei 266—268° (bei 716 mm Druck) als dickes helles Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Die krystallisirte Base ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser. Aus etwa 90procentigem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 33°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{19}NO$
C	76.07	76.09 pCt.
H	9.44	9.27 »

Die Salze des Aethylkairins sind mit Ausnahme des Prikrates leicht löslich. Das salzsaure und bromwasserstoffsäure bilden farblose Blättchen; das Sulfat krystallisirt in Nadeln. Das Pikrat ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol schwerlöslich und scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung in orangegelben Prismen ab.

Verhalten des Aethoxyhydrochinolins und Aethylkairins gegen Brom.

Monobromid des Aethoxyhydrochinolins. Lässt man zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1 Theil der Hydrobase in 10 Theilen Chloroform die berechnete Menge Brom, in ebenfalls 10 Theilen Chloroform gelöst, langsam zutropfen, so scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz des Monobromäthoxyhydrochinolins als krystallinische Masse ab. Es bildet sich daneben auch eine kleine Quantität eines Dibromides, welches wir nicht weiter untersucht haben. Nach Verdunstung des Chloroforms löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt von etwas Harz ab und fällt mit Sodalösung. Nach einigem Stehen erstarrt die Masse in Nadeln.

Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und bildet im reinen Zustande zolllange, glänzende Krystalle des triklinen Systems, welche Herr Prof. Haushofer gemessen hat.

Krystallsystem triklin.

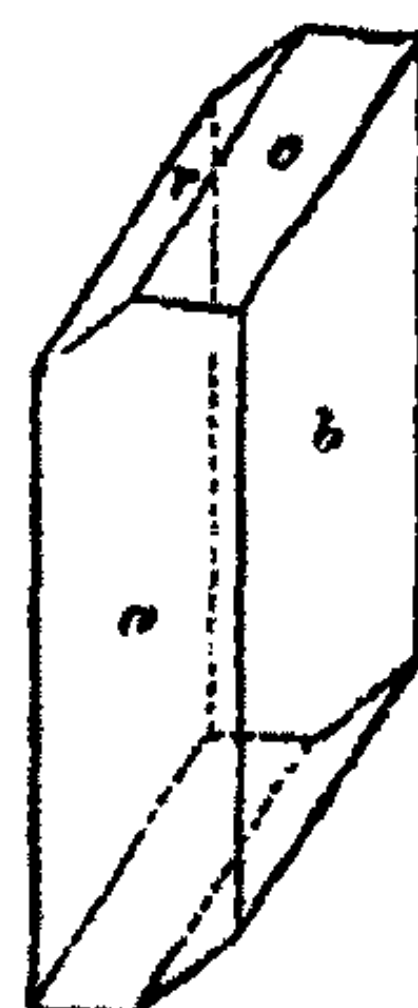
$$a : b : c = ? : 1 : 0.8101.$$

$$\alpha = 107^\circ 48'$$

$$\beta = 110^\circ 58'$$

$$\gamma = 85^\circ 0'.$$

Unter den vorliegenden Krystallen fanden sich nur zwei Exemplare, welche die einfache Combination $\infty\bar{P}\infty$ (a), $\infty\check{P}\infty$ (b), ${}_0P$ (c), \check{P}_1 (r) repräsentirten. Die grosse Mehrzahl der Krystalle stellt anscheinend quadratische Prismen dar, welche aber als Vierlinge zu betrachten sind, zusammengesetzt aus vier prismatischen Individuen, deren stumpfe Winkel $91^\circ 27'$ (s. u.) nach der Mitte zugekehrt sind, so dass der ganze Complex ein symmetrisch 8seitiges Prisma mit den alternirenden Winkeln von $91^\circ 27'$ und $177^\circ 6'$ bildet.



Gemessen	Berechnet
c : a = *110° 27'	—
c : b = *107° 11'	—
a : b = * 91° 27'	—
r : c = *136° 47'	—
r : a = 107° 40'	107° 40'
a : \bar{a} = 177° 6'	177° 6' (im Vierling)

Die Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Verticalaxe unter 11° . Der Schmelzpunkt des Bromides wurde bei 44.5° beobachtet.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$
Br	30.4	31.2 pCt.

Das Aethoxyhydrochinolinbromid besitzt basische Eigenschaften und bildet gut krystallisirende Salze, welche meist in Wasser wie auch in Alkohol leichtlöslich sind. Hydrochlorat und Hydrobromat krystallisiren in verfilzten Nadeln, das Sulfat in schönen farblosen Blättchen, das Oxalat in Prismen. Das in Wasser und Alkohol sehr schwerlösliche Pikrat wird aus siedendem Weingeist in schwefelgelben bei 107 — 108° schmelzenden Nadeln erhalten. Eine Lösung des Monobromids in verdünnter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit ein krystallinisches, schwachgelbes Pulver des Nitrosamins ab, welches man aus Holzgeist in gelblichen, weichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 86° erhält. Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaktion.

Sehr charakteristisch für das Bromid des Aethoxyhydrochinolins ist das Verhalten dieser Substanz bei höherer Temperatur. Erhitzt man dieselbe auf etwa 150° , so zersetzt sie sich äusserst heftig, bei grösseren Mengen explosionsartig unter starker Rothfärbung, dabei

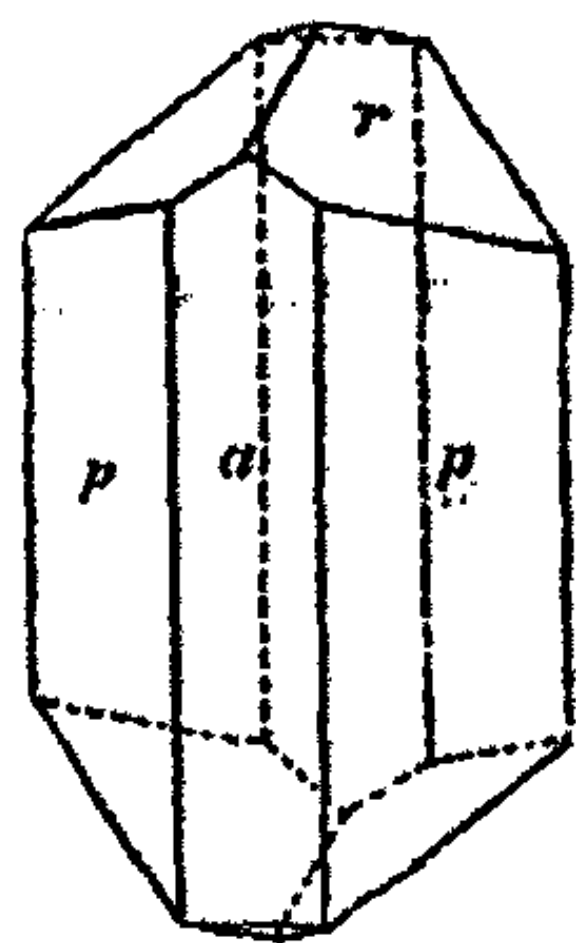
wird neben rothem Harz bromwasserstoffsäures Aethoxyhydrochinolin regenerirt — ein Verhalten, welches dafür spricht, dass das Bromid sein Brom im Pyridinkern besitzt.

Aethylkairinmonobromid, $C_{13}H_{18}NOBr$. Dasselbe wird genau in derselben Weise dargestellt, wie das Bromid des Aethoxyhydrochinolins, es krystallisirt in schönen, zolllangen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 35° . Herrn Prof. Haushofer verdanken wir die folgenden krystallographischen Angaben.

Krystalssystem monoklin.

$$a : b : c = 0.7902 : 1 : 0.5828$$

$$\beta = 69^{\circ} 55'$$



Prismatische Krystalle der Combination $\infty P(p)$, $\infty P(a)$, $P(r)$, $\frac{2}{3}P(s)$. Die Fläche s ist sehr klein und wurde nur an zwei Krystallen beobachtet.

	Gemessen	Berechnet
$p : a =$	$143^{\circ} 25'$	—
$r : r =$	$122^{\circ} 36'$	— (oben)
$a : r =$	$107^{\circ} 32'$	—
$p : p =$	$106^{\circ} 56'$	$106^{\circ} 50'$ (vorn)
$p : r =$	$121^{\circ} 48'$	$121^{\circ} 52'$
$p : s =$	$83^{\circ} 5'$	$82^{\circ} 49'$

Die Auslöschungsrichtung auf p schneidet die Kante pp unter 62° .

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}NOBr$
Br	28.4	28.1 pCt.

Das Aethylkairinbromid besitzt basische Eigenschaften, seine Salze sind meist sehr leichtlöslich. Das Hydrochlorat und Hydrobromat krystallisiren in leichtlöslichen Nadeln. Das Pikrat wird aus 50procentigem Alkohol in schönen gelben, bei 174° schmelzenden Nadeln erhalten. Aethylkairinbromid zeigt gegen salpetrige Säure das Verhalten der tertiären Basen. Versetzt man nämlich eine verdünnte saure Lösung desselben mit Nitritlösung, so färbt sich die Lösung intensiv gelb, kohlenstoffsaures Natron fällt einen braungelben Körper. Dieser Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in kleinen braunen Krystallen vom Schmelzpunkt $85-86^{\circ}$.

Im Gegensatz zum Bromid des Aethoxyhydrochinolins ist das Aethylkairinbromid beim Erhitzen beständig, ja dasselbe destillirt sogar theilweise unzersetzt. Wir nahmen daher an, dass das Brom ins Aethylkairin an eine andere Stelle des Moleküls trete. Dies ist jedoch nicht der Fall, da es gelang, aus Monobromäthoxyhydrochinolin durch Aethyliren mittelst Bromäthyl bei $120-130^{\circ}$ das Aethylkairinbromid zu erhalten. Die erhaltene Substanz zeigte alle oben beschriebenen

Eigenschaften des bromirten Aethylkairins. Ebenso ergab eine Vergleichung der Krystallgestalt, welche Hr. Prof. Haushofer ausführte, die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen. Das oben angeführte eigenthümliche Verhalten des Monobromäthoxyhydrochinolins beim Erhitzen muss daher in der Beweglichkeit des Imidwasserstoffs seinen Grund haben.

Wir haben diese beiden Bromide hauptsächlich deshalb dargestellt und genauer untersucht, weil wir hofften, aus demselben mittelst Natrium in wasserfreien Lösungsmitteln die entsprechenden Dichinolin-derivate zu erhalten. Alle darauf bezüglichen Versuche ergaben jedoch kein günstiges Resultat. Es bilden sich zwar beim Behandeln derselben in wasserfreiem Aether mit Natrium geringe Mengen basischer, harziger Körper, stets wurde jedoch eine sehr grosse Menge an Aethylkairin resp. Aethoxyhydrochinolin regenerirt.

V. Ueber die Pyridinsulfosäure.

Die über die Pyridinsulfosäure bereits mitgetheilten Untersuchungen (diese Berichte XV, 62 und XVI, 1183) haben wir fortgesetzt und dabei namentlich das Verhalten derselben beim Schmelzen mit Aetzkalkien studirt.

Ueber die Darstellung der Sulfosäure aus Pyridin sei noch bemerkt, dass es uns selbst nach 20tägigem Kochen mit englischer oder rauchender Schwefelsäure nicht gelang, alles Pyridin in die Sulfosäure zu verwandeln. Die beste Ausbeute betrug nur etwa 50 pCt. Die Verarbeitung und Reindarstellung der Sulfosäure geschah in der früher bereits beschriebenen Weise.

β -Oxypyridin. Um diese Substanz zu erhalten, mischt man die Sulfosäure mit der doppelten Gewichtsmenge Aetzkali, rührt mit wenig Wasser zu einem Brei an und erhitzt nun vorsichtig im Silbertiegel unter stetem Umrühren zum Schmelzen. Da eine Beendigung der Reaktion schwer wahrzunehmen ist, so ist man darauf angewiesen, von Zeit zu Zeit eine Probe mit Salzsäure genau zu neutralisiren und das Oxyprodukt mit Aether zu extrahiren, bis sich die aus der Aetherlösung abgeschiedene Krystallmasse nicht weiter vermehrt. Zu langes Schmelzen führt zu einer totalen Zerstörung der Substanz. Aus der neutralisirten Schmelze nimmt in Folge des starken Gehaltes derselben an Chlorkalium Aether das Oxypyridin sehr leicht auf. Bei einigen gut ausgefallenen Schmelzen war die Ausbeute nahezu quantitativ. Zur Reinigung wird das Phenol mit Wasser ausgekocht, hierbei bleibt gewöhnlich eine geringe Quantität eines in Wasser sehr schwerlöslichen Körpers zurück, der aus Benzol krystallisirt, schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 185° bildet. Die wässrige Lösung des Oxypyridins wird nun abermals mit Aether erschöpft, die nach dem Abdunsten

des Aethers hinterbleibende Krystallmasse aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle krystallisirt. Man erhält so Nadeln, die jedoch stets einen schwachgelblichen Stich besitzen. Die Substanz sublimirt und destillirt unzersetzt, löst sich leicht in Wasser, wie auch in Alkohol. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 123.5° .

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine rothe Färbung, kocht man mit etwas überschüssigem Eisenchlorid, so scheiden sich hübsche gelbbraune Kryställchen ab. Kocht man die wässerige Lösung mit Natriumamalgam, so tritt der Geruch des Piperidins auf.

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5NO
C	63.09	63.15 pCt.
H	5.62	5.26 "

Nach den beschriebenen Eigenschaften ist unser Oxypyridin von den beiden bisher bekannten Oxyderivaten des Pyridins verschieden, da seine Eigenschaften weder mit dem von Lieben und Haitinger¹⁾ sowie von Ost²⁾ erhaltenen Oxypyridin, noch mit dem α -Oxypyridin von W. Königs und Geigy³⁾ übereinstimmen.

Unser Oxypyridin ist eine Base, welche sehr leichtlösliche Salze bildet. Das salzsaure Salz z. B. ist nur dadurch zu erhalten, dass man in die trockne, ätherische Lösung einen Strom trockner Salzsäure einleitet, dasselbe wird dann als weisser, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Auch das Platinsalz ist sehr leicht löslich.

Destillirt man das Oxypyridin über Zinkstaub, so bildet sich Pyridin.

Bromderivat. Versetzt man eine stark verdünnte wässerige Lösung des Oxypyridins mit Bromwasser im geringen Ueberschuss, so scheidet sich zunächst etwas gefärbtes Harz ab, nimmt man nun der filtrirten Lösung durch schweflige Säure den Ueberschuss an Brom und dampft ein, so scheidet die concentrirte Lösung feine farblose Nadeln ab, die meist warzenförmig gruppirt erscheinen. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt der Bromkörper bei 58° . Er löst sich in kohlensaurem Natron und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Eisenchlorid wird in der wässerigen Lösung desselben eine violette Färbung erzeugt.

Unser Oxypyridin ist wahrscheinlich als β -Derivat zu bezeichnen, da wie der Eine von uns gezeigt hat, die Pyridinsulfosäure durch Cyankalium in Metacyanpyridin resp. in Nikotinsäure übergeführt werden kann.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1259.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. [2], 29, S. 65.

³⁾ Diese Berichte XVII, 589.

192. O. Fischer und G. Körner: Ueber einige Derivate
der Chinolinmetacarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. April.)

In diesen Berichten (XIV, 2574 und XV, 683) wurde bereits mitgetheilt, dass man durch Destillation der beiden Chinolinsulfosäuren mit Cyankalium 2 Cyanchinoline gewinnt, von denen das eine die Chinolinorthocarbonsäure, das andere die entsprechende Metacarbonsäure liefert. Letztere beiden Carbonsäuren sind bekanntlich schon vorher von Schlosser und Skraup (Wiener Monatshefte II, 518) nach Skraup's synthetischem Verfahren erhalten worden.

Bezüglich der Darstellung der beiden Cyanchinoline sei noch erwähnt, dass auch chemisch reine Orthochinolinsulfosäure bei der Destillation mit Cyankali stets ziemlich beträchtliche Quantitäten des Metacyanids bildet, so dass bei der hohen Zersetzungstemperatur eine theilweise Umlagerung stattfindet.

Zur Darstellung der Chinolinbenzcarbonsäure bedienen wir uns der Metachinolinsulfosäure, von welcher uns durch die Güte der Farbwerke in Höchst a/Main eine grössere Quantität zur Verfügung gestellt worden.

700 g Sulfosäure wurden zunächst in's Natronsalz verwandelt, letzteres scharf getrocknet und mit entwässertem Ferrocyankalium (auf 3 Theile Natronsalz nahmen wir 2 Theile Ferrocyankalium) in Portionen zu etwa 50 g destillirt.

Wir erhielten 318 g Rohdestillat. Aus demselben wurden etwa 100 g reines krystallisirtes Metacyanchinolin gewonnen. Die Ausbeute lässt also sehr viel zu wünschen übrig. Es entstehen nämlich bei der Reaktion neben Chinolin noch eine Reihe anderer sehr hochsiedender Basen, die wir nicht näher untersucht haben.

Die Verseifung des Cyanids geschah in Portionen zu 10 g mit 20 g concentrirter Salzsäure bei 150°. Die gebildete Säure scheidet sich nach dem Abdampfen der Salzsäure zum Theil auf Zusatz von Wasser ab, den Rest derselben gewinnt man durch Versetzen der Mutterlauge mit etwas essigsaurem Natron.

Tetrahydrochinolinmetacarbonsäure. Beim andauernden Behandeln mit überschüssigem Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade geht die Chinolincarbonsäure in ein Hydroderivat über, welches in folgender Weise isolirt wurde. Beim Erkalten des Reduktionsproduktes scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz in Prismen ab, letzteres wird abgesaugt, in Wasser gelöst und

durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Die salzsaure Lösung wird nun concentrirt, darauf mit etwas Natronlauge versetzt, um die meiste Salzsäure abzustumpfen, und nun mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die Hydrosäure als krystallinische Masse, welche aus verdünntem Alkohol krystallisirt, lange farblose Nadeln oder auch Blättchen vom Schmelzpunkt 146—147° bildet. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.4	67.8 pCt.
H	6.5	6.2 »

Die Hydrosäure liefert mit Nitrit in saurer Lösung ein prächtiges Nitrosamin, welches aus Alkohol in schönen, schwach gelb gefärbten Prismen erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$
N	13.7	13.6 pCt.

Kairolinmetacarbonsäure. Zur Methylierung der Tetrahydrochinolincarbonsäure wurde dieselbe mit der berechneten Menge Jodmethyl unter Druck auf 140—150° einige Stunden erhitzt. Der krystallinische Röhreninhalt löst sich in Wasser. Versetzt man die concentrirte Lösung mit essigsauerm Natron, so scheidet sich sofort die gebildete methyilirte Säure als Krystallbrei ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten. Aus der Mutterlauge der Methylhydrosäure schieden sich nach einigen Tagen zolllange, wohlausgebildete glänzende Prismen des Jodmethylats der Methylsäure ab, welches aus heissem Wasser krystallisirt, farblose, glänzende, prismatische Krystalle bildet.

Die Methylhydrosäure, der wir den Namen »Kairolinmetacarbonsäure« beilegen wollen, da ja bekanntlich die HHrn. Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 760) für das Hydromethylchinolin den Namen »Kairolin« vorgeschlagen haben, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

Sie verliert durch Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.3	69.1 pCt.
H	6.95	6.8 »

198. H. Paucksch: Ueber Derivate der Amidoäthylbenzole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVI.]

(Eingegangen am 2. April.)

Die Amidoäthylbenzole sind nur wenig studirte Körper.

A. W. Hofmann¹⁾ hat die Paraverbindung erhalten durch Erhitzen des salzsauren Aethylanilins auf 300—330° im geschlossenen Rohr, bei welcher Temperatur eine Verschiebung der in der Seitenkette befindlichen Aethylgruppe in den Kern bewirkt wird.

Beilstein und Kuhlberg²⁾ erhielten durch Nitriren des Aethylbenzols zwei Verbindungen, die sie durch fraktionirte Destillation von einander trennten. Dieselben erwiesen sich als Ortho- und Paranitroäthylbenzol und lieferten bei der Amidirung Ortho- und Paraamidoäthylbenzol.

G. Benz³⁾ endlich gelangte durch eine Modifikation des A. W. Hofmann'schen Verfahrens zum Paraamidoäthylbenzol durch Erhitzen des Anilins mit Aethylalkohol unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln. Um grössere Mengen dieses Körpers darzustellen, eignet sich die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Methode am besten. Ich habe mich derselben unter folgender Abänderung bedient.

Beilstein und Kuhlberg reduciren die durch fraktionirte Destillation getrennten Nitrokörper. Ich habe es vortheilhafter gefunden, das Gemenge beider Nitroprodukte direkt zu amidiren, das Basengemisch in die Acetverbindungen überzuführen und diese alsdann vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser zu trennen.

Während sich aus der concentrirten Lösung der Acetverbindungen zunächst die Paraverbindung in glänzenden Blättchen ausscheidet, verbleibt in der Mutterlauge die viel leichter lösliche Orthoverbindung, welche man durch weiteres Einmengen der Flüssigkeit erhält.

Die Trennung der beiden Körper auf diesem Wege ist fast quantitativ. Durch drei bis viermaliges Uinkrystallisiren aus heissem Wasser werden sie vollständig rein erhalten.

¹⁾ Diese Berichte VII, 527.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 206.

³⁾ Diese Berichte XV, 1646. — Hr. G. Benz theilt in einer Fussnote seiner Abhandlung (siehe diese Berichte XV, 1649) mit, dass »später Hr. Mainzer über Derivate und Reaktionsverhältnisse der relativ leicht zugänglichen Paraamidobase berichten wird«. Da nun seit jener Veröffentlichung ein Zeitraum von zwei Jahren verflossen ist, und Hr. Mainzer während dieser ganzen Zeit nichts von sich hat hören lassen, so stehe ich nicht an, der Gesellschaft meinerseits die von mir gemachten Beobachtungen über bezüglichen Körper vorzulegen.

Die Paraverbindung zeigt alsdann den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Schmelzpunkt von 94° , die Orthoverbindung, über deren Schmelzpunkt Beilstein und Kuhlberg keine Angaben gemacht haben, schmilzt constant bei einer Temperatur von $110\text{--}112^{\circ}$.

Die aus den Acetverbindungen abgeschiedenen Basen haben die von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Siedetemperaturen, und zwar siedet das Paraamidoäthylbenzol bei $213\text{--}214^{\circ}$, das Orthoamidoäthylbenzol bei $210\text{--}211^{\circ}$.

Der Thioharnstoff des Para-, sowie derjenige des Orthoamidoäthylbenzols kann leicht mittelst der bekannten Reaktion durch 24 stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Base und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz einer kleinen Menge Aetzkali dargestellt werden. Die Paraverbindung liefert nur Harnstoff, die Orthoverbindung als secundäres Produkt noch Senföl. Der Thioharnstoff, aus ersterer Base gewonnen, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich und wurde aus letzterem Lösungsmittel durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande constant bei $144\text{--}145^{\circ}$ schmelzend erhalten. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab die erwarteten Resultate:

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden
C	71.83	71.84 pCt.
H	7.04	7.29 »

Der Thioharnstoff des Orthoamidoäthylbenzols scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Lösung constant bei $141\text{--}142^{\circ}$ schmelzend in blendend weissen Nadeln ab. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden
C	71.83	71.71 pCt.
H	7.04	7.35 »

Das bei der Harnstoffbildung secundär auftretende Senföl stellt, mit Wasserdämpfen gereinigt, eine farblose Flüssigkeit dar, die den charakteristischen Geruch der Senföle nur noch in geringem Grade besitzt. Leider liess sich das Oel nicht unzersetzt destilliren. Dasselbe färbt sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff dunkelbraun.

Ich beabsichtige demnächst eine grössere Quantität dieses Körpers darzustellen, um die Eigenschaften desselben näher studiren zu können. Beiläufig sei noch bemerkt, dass das Senföl mit Anilin erhitzt einen Harnstoff liefert, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und den Schmelzpunkt 148° zeigt.

Wegen Mangels an Material musste vorläufig von einer Analyse desselben Abstand genommen werden.

In der Erwartung einen mononitrierten Körper zu erhalten, wurde die Paraacetverbindung in bis auf -12° abgekühlte Salpetersäure

(spec. Gew. 1.45) in kleinen Portionen eingetragen, das Reaktionsprodukt in Wasser von 0° gegossen und die sofort in gelben Flocken sich abscheidende Nitroverbindung nach vollständiger Befreiung von anhaftender Salpetersäure in siedendem Alkohol gelöst. Durch zwei bis dreimaliges Umkrystallisieren erhielt man daraus einen schwach gelb gefärbten, in kreuzförmig gelagerten Nadeln krystallisierenden Körper, der den constanten Schmelzpunkt von 180—182° zeigte.

Durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde jedoch constatirt, dass hier nicht die gehoffte Verbindung, sondern ein Disubstitutionsprodukt von der Formel $C_6H_2(C_2H_5)(NHC_2H_5O)(NO_2)(NO_2)$ vorlag.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_5$	Gefunden
C	47.43	47.37 pCt.
H	4.34	4.89 „
N	16.60	17.00 „

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Aether.

Mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit erhitzt, scheidet sich sofort die freie Base ab, welche durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen fast indifferent geworden, keine Salze mehr liefert. Dieselbe ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Aether und Alkohol. Aus letztem Lösungsmittel wird sie in auffallend schönen, dunkelorange gelben Prismen erhalten, die bei 134—135° schmelzen.

Eine Verbrennung der Base gab die erwarteten Resultate. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	Ber. für $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden
C	45.49	45.71 pCt.
H	4.27	4.63 „

Reduktionsversuche, welche mit der Dinitroacetverbindung vorgenommen wurden und die Aufschluss über die Stellung der einen Nitrogruppe zur Amidogruppe hätten geben können, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt, da der reducirte Körper weder als solcher, noch in Verbindung mit irgend einer Säure, ferner auch nicht in Form des Platinsalzes ein irgendwie für die Analyse geeignetes Präparat darstellte.

Mononitroprodukt. Ordnet man den Versuch in der Weise an, dass man rauchende Salpetersäure in eine stark abgekühlte Lösung der Acetverbindung in Eisessig langsam eintropfen lässt, so bildet sich eine Mononitroacetverbindung. Dieselbe wird aus der salpetersauren Lösung durch Eiswasser als ein citronengelber, zunächst ölförmiger, allmählich erstarrender Körper gefällt, löst sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroin, und scheidet sich aus letzterem in prachtvollen, hellgelben, langen, seidenglänzenden Nadeln ab.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte diese Verbindung den Schmelzpunkt 45—47°.

Zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Ligroïns längere Zeit bei 100° schmelzend erhalten, gab die Verbindung folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{13}N_2O_3$	Gefunden
C 57.69	57.15 pCt.
H 5.77	5.96 »

Entgegengesetzt dem Verhalten der aus der Dinitroacetverbindung dargestellten Base zeigt das aus der Mononitroverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhaltene Produkt noch die ausgesprochene Neigung mit Säuren Salze zu bilden, die jedoch leicht schon durch Wasser wieder in Säure und die in gelbrothen, kleinen Krystallen sich abscheidende Base gespalten werden. Dieselbe ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether ungemein löslich, schwieriger in Ligroïn, aus dem sie sich am besten umkrystallisiren lässt. So gereinigt, stellt sie gelbrothe Prismen dar, die constant bei 45—47° schmelzen.

Die Analyse bestätigte sie als den erwarteten Körper von der Formel $C_8H_3(C_2H_5)(NH_2)(NO_2)$.

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 57.83	58.20 pCt.
H 6.02	6.45 »

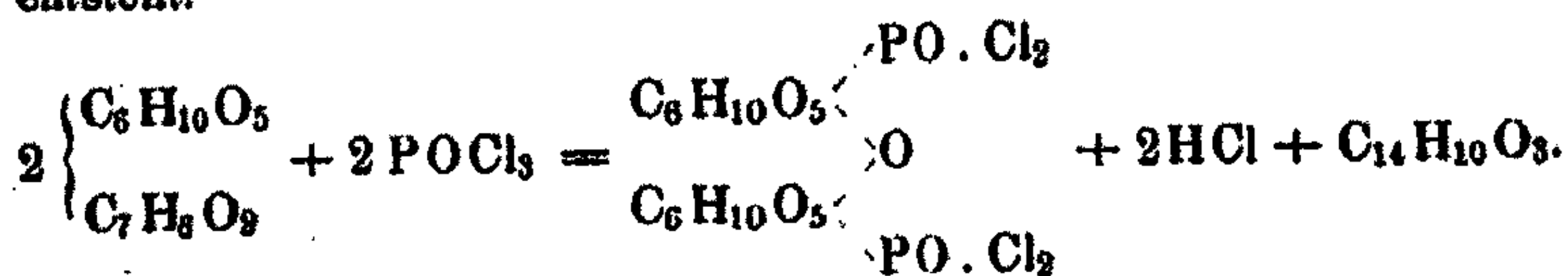
Ueber weitere Derivate der Amidoäthylbenzole hoffe ich der Gesellschaft in nächster Zeit Mittheilung machen zu können.

194. Hugo Schiff: Ueber ein Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd.

(Eingegangen am 2. April.)

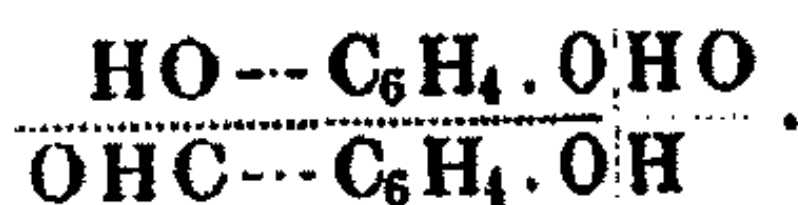
Ein solches Produkt ist von A. Bourquin mittelst Chlorzinks erhalten und in diesen Berichten XVII, 502 beschrieben worden. Seinen Eigenschaften und seiner Darstellung nach ist es ohne Zweifel identisch mit einer Verbindung, welche ich als Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd, gelegentlich einer Abhandlung über Anhydride der Salicylsäure, beiläufig in den Annalen der Chemie (163, 223 vom Jahre 1872) beschrieben habe. Ich hatte diesem Produkte bereits damals die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ zugeschrieben, obwohl von den a. a. O. mitgetheilten Analysen nur eine dieser Formel entspricht, während bei anderen Analysen eine geringe Menge anhängender Phosphorsäure einen Theil des Kohlenstoffs nicht zur Verbrennung gelangen liess. Die Verbindung wurde zuerst neben Zuckerphosphorsäure bei Ein-

wirkung von Phosphoroxchlorid auf Glykosalicylaldehyd (Helicin) in der Kälte erhalten, wo wahrscheinlich zunächst ein Chlorid jener Säure entsteht.



Die Verbindung entsteht auch direkt aus Salicylaldehyd mittelst Phosphoroxchlorid, aber langsamer als aus Helicin. Mittelst concentrirter Schwefelsäure konnte sie aus Helicin nicht erhalten werden. Durch Darstellung in einer Kohlensäureatmosphäre wurde nachgewiesen, dass der Sauerstoff der Luft dabei keine Rolle spielt. Aber die einmal gebildete Verbindung nimmt im feuchten Zustande leicht Sauerstoff auf und wird dabei missfarbig. Aus diesem Grunde kann sie auch nicht durch ein häufig wiederholtes Ausfällen aus der prachtvoll violetten alkalischen Lösung gereinigt werden. Es ist mir nicht gelungen, daraus wieder Salicylaldehyd zu gewinnen. Auch haben aromatische Aldehyde ohne Phenolhydroxyle mit Phosphoroxchlorid nichts Aehnliches ergeben.

Die von Bourquin mitgetheilten Analysen bestätigen die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aber wie ich bereits im Jahre 1872, so scheint auch heute noch Bourquin daran zu zweifeln, ob dies die wirkliche Formel der Verbindung sei. Wahrscheinlich wird von jedem Aldehydmolekül je eine Phenol- und eine Aldehydgruppe zur Verkettung benutzt, etwa nach dem Schema:



Es bleibt also ein Hydroxyl und es erklärt sich der Eintritt von nur einem Acetyl. Da aber die Verbindung keine Aldehydreaktionen mehr besitzt, so müssen zwei in solcher Weise verkettete Moleküle durch die beiden Aldehydgruppen wieder unter sich und ohne Wasseraustritt verbunden sein. In seinen Eigenschaften zeigt das Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd manche Aehnlichkeit mit den fast gleichzeitig (1872) von A. Baeyer beschriebenen Condensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden, und es war mir bereits damals nicht unwahrscheinlich, dass diese Verbindung zu jener Körperklasse gehören müsse, in welchem Falle die Aldehydgruppen bei der Verkettung theilweise in die Benzolreste eingreifen würden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

195. A. Ladenburg: Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 24. März.)

In einer früheren Mittheilung habe ich berichtet¹⁾, dass durch Erhitzen von Pyridinäthyljodür auf 290° ausser Pyridin selbst 2 Basen entstehen, von denen die eine bei 152—154° siedet und als γ -Aethylpyridin erkannt und beschrieben wurde, während die zweite bei 166° siedende Base inzwischen als eine damit isomere Base nachgewiesen wurde, die ich später näher charakterisiren werde.

Heute möchte ich über die Einwirkung höherer Temperatur auf das Pyridinpropyljodür berichten. Man hat hier nicht nöthig, zunächst das quartäre Jodür darzustellen, sondern erhitzt zweckmässig das Gemenge von Pyridin mit Propyljodür auf 290°. Bei richtig eingehaltener Temperatur bildet sich nur sehr wenig Kohlenwasserstoff, während bei der Destillation mit Kalilauge reichliche Mengen von Base erhalten werden. Diese wird nach dem Trocknen einer fortgesetzten fraktionirten Destillation unterworfen und so in 3 Theile gespalten.

Der erste und Haupttheil ist regenerirtes Pyridin.

Zweitens erhält man eine zwischen 160° und 164° siedende Fraktion. Drittens eine von 173—175° siedende Base.

Die Analyse der Fraktion 160—164 führt auf die Formel $C_8H_{11}N$, eines Propylpyridins.

	Gefunden	Berechnet
C	79.12	79.33 pCt.
H	9.51	9.09 „

Diese Base ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, deren Geruch noch an Pyridin erinnert, aber doch davon unterschieden werden kann. Sie nimmt ziemlich viel Wasser auf. Ihr Siedepunkt liegt bei 162°, ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 0°: 0.9393. Die Dampfdichtebestimmung führte, auf $H = 2$ berechnet, zur Zahl 122.6, während das Molekulargewicht 121 beträgt.

Sie liefert ein in Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz von mässiger Löslichkeit.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	30.36	29.87 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, krystallisirt aber fast momentan. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert diese Base nur γ -Pyridincarbonsäure, deren Schmelzpunkt zu 305° gefunden wurde und deren Analyse die Reinheit bezeugte.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2059.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	58.08	58.53 pCt.
H	4.25	4.25 »

Man darf also wohl die Base als γ -Propylpyridin ansprechen. Die Fraktion 173—175° gab bei der Analyse auch wieder auf Propylpyridin stimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}N$
C	79.19	79.33 pCt.
H	9.33	9.09 »

Sie gleicht im Geruch, Löslichkeit in Wasser u. s. w. der vorhererwähnten Base. Auch das specifische Gewicht ist sehr wenig verschieden. Es wurde bei 0° zu 0.9411, bei 10° zu 0.9306 gefunden. Dagegen sind Platin- und Golddoppelsalz schwerer löslich und krystallisiren besser. Das erstere erhält man bei langsamer Krystallisation in grossen, wie es scheint, rhombischen Tafeln. Die Platinbestimmung ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet Ber. für $(C_8H_{11}N)_2PtCl_5H_2$
Pt	29.86	29.87 pCt.

Leider ist es mir noch nicht möglich anzugeben, ob diese Base der α - oder der β -Reihe angehört. Obgleich ich wiederholt Oxydationsversuche vorgenommen habe, so ist es mir doch bisher nicht gelungen, ausser kleinen Mengen von γ -Pyridincarbonsäure, die offenbar aus γ -Propylpyridin herrühren, welche die höher siedende Base unreinigen, eine der 2 andern Pyridincarbonsäuren zu isoliren. Ich habe zwar noch eine stickstoffhaltige Säure erhalten, die ein amorphes Silbersalz und ein sehr schön krystallisiertes Platindoppelsalz liefert, die aber mit keiner der 3 Pyridinmonocarbonsäuren identisch zu sein scheint und über deren Natur ich mich erst später bestimmt äussern werde.

Die beiden hier beschriebenen Propylpyridine gehen durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in Propylpiperidine über. Ich habe die beiden Basen bisher nur in kleiner Menge und wahrscheinlich noch nicht ganz rein in Händen gehabt, doch will ich meine vorläufigen Beobachtungen schon jetzt darüber mittheilen, indem ich mir vorbehalte, einzelne davon später event. zu modificiren.

Das γ -Propylpiperidin siedet zwischen 157° und 161°, sein spec. Gewicht bei 0° beträgt 0.870. Der Geruch ist dem des Coniins ähnlich. Es ist in Wasser wenig löslich, die Lösung trübt sich beim Erwärmen, doch nicht sehr leicht. Das Chlorhydrat krystallisirt in luftbeständigen schönen Prismen, die Lösung desselben giebt mit Goldchlorid einen öligen, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Niederschlag. Platindoppelsalz und Pikrat sind leicht löslich. Das

erstere krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in compacten wohlausgebildeten Prismen. Die Analyse der Base gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.37	75.59 pCt.
H	13.38	13.38 »

Das zweite Propylpiperidin, $C_8H_{17}N$, siedet wie Coniin bei 165° bis 168° . Sein specifisches Gewicht wurde zu 0.875 bei 0° gefunden, während ich für Coniin 0.863 bei 0° fand. Schiff aber giebt das specifische Gewicht des Coniins zu 0.873 bei 15° an. Die Löslichkeit der Base in Wasser scheint der des Coniins jedenfalls nahe zu stehen (quantitative Versuche fehlen noch), aus der Lösung scheidet es sich durch Handwärme wieder theilweise aus. Der Geruch ist dem des Coniins sehr ähnlich, doch etwas schwächer. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	76.03	75.59 pCt.
H	13.24	13.38 »

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen luftbeständigen Prismen. Das Platindoppelsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung in wohl ausgebildeten, gelben Krystallen,

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.4	29.3 pCt.

während das Coniin ein leicht lösliches Platindoppelsalz liefert. Die neue Base ist optisch inaktiv, während das Coniin rechtsdrehend ist. (Ich fand bei 10° die Drehung für 1 dem Länge gleich $+ 12^\circ 40'$, also $\alpha_D = + 14.6^\circ$).

Dieses hochsiedende Propylpiperidin zeigt offenbar eine grosse Aehnlichkeit mit dem Coniin, die sich auch im physiologischen Verhalten bekundet. Nach vorläufigen Versuchen, welche mein College Prof. Dr. Falck auszuführen die Güte hatte und die er weiter verfolgen wird, scheint dieses Propylpiperidin ein ebenso starkes Gift zu sein wie Coniin, auch ist seine Wirkung eine durchaus ähnliche. Es werden die motorischen Nerven gerade wie dort gelähmt, während die Muskeleerregbarkeit erhalten bleibt. Die Wirkung auf die sensiblen Nerven ist noch nicht genau festgestellt und bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Auch das γ -Propylpiperidin wirkt ähnlich, wenn auch schwächer. (Es sei hierbei ausdrücklich hervorgehoben, dass diese Versuche mit den neutralen Chlorhydraten angestellt und die Wirkungen mit denen des Coniinchlorhydrates verglichen wurden.)

Aus der Gesammtheit dieser Beobachtungen geht hervor, dass die beiden synthetischen Propylpiperidine dem Coniin nahe stehen, aber freilich nicht identisch damit sind. Es erklärt sich dies durch die

Annahme, dass das Coniin α -Propylpiperidin sei, womit Hofmann's Beobachtung¹⁾, der daraus normales Octan gewann, im Einklang steht, während die von mir gewonnenen synthetischen Basen β - und γ -Propylpiperidin wären. Andererseits ist es auch möglich, dass das von mir erhaltene, hochsiedende Propylpiperidin eine α -Verbindung ist, und zwar ein Gemenge der beiden drehenden Modifikationen. Es wäre dann nur physikalisch isomer mit dem Coniin und müsste dasselbe Octan und Conylen wie dieses liefern.

Ich behalte mir übrigens ausdrücklich weitere und genauere Erforschung dieses Gegenstandes vor und erwähne auch heute schon, dass ich das Studium der Wasserstoffadditionsprodukte anderer Pyridinderivate (Carbonsäuren, Hydroxylverbindungen etc.) in Angriff genommen habe.

Auch diesmal bin ich von Hrn. Stohr in dankenswerther Weise unterstützt worden.

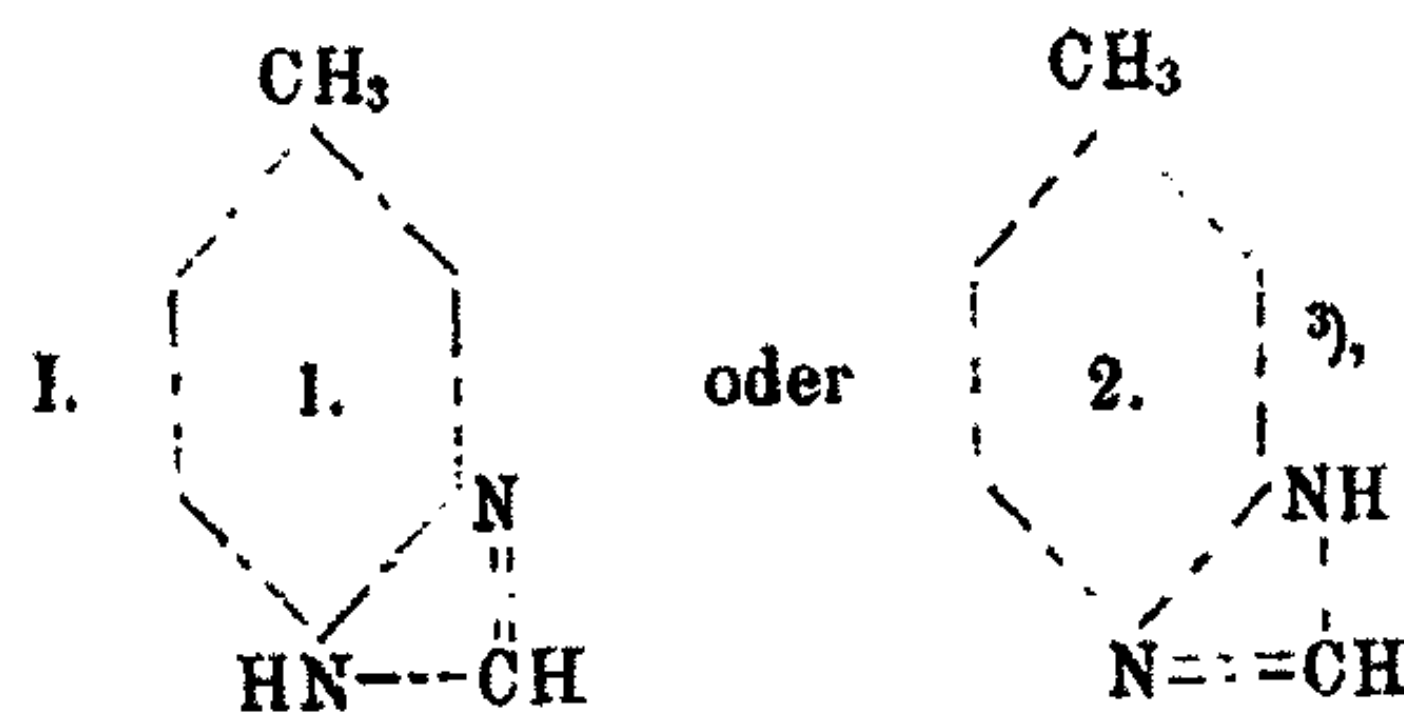
196. H. Hübner und R. Schüpphaus: Ueber Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluyldiamin, -amidin).

(Eingegangen am 5. April.)

In einer früheren Untersuchung²⁾ wurde darauf hingewiesen, dass eine Vergleichung der isomeren Anhydroverbindungen beabsichtigt werde. Jetzt sind derartige, zu den früher beschriebenen Basen isomere Verbindungen im hiesigen Laboratorium untersucht worden. Wir geben zunächst eine Mittheilung über das Methenylisotoluylenamidin.

Vom Toluyldiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot NH_2 \cdot p \cdot oNH_2 \cdot m$, sich ableitende Anhydrobasen sind in grösserer Anzahl erforscht worden, dagegen fehlen Untersuchungen über die vom isomeren Toluyldiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot NH_2 \cdot o \cdot oNH_2 \cdot m$, abstammenden isomeren Verbindungen.

Bekannt ist bereits

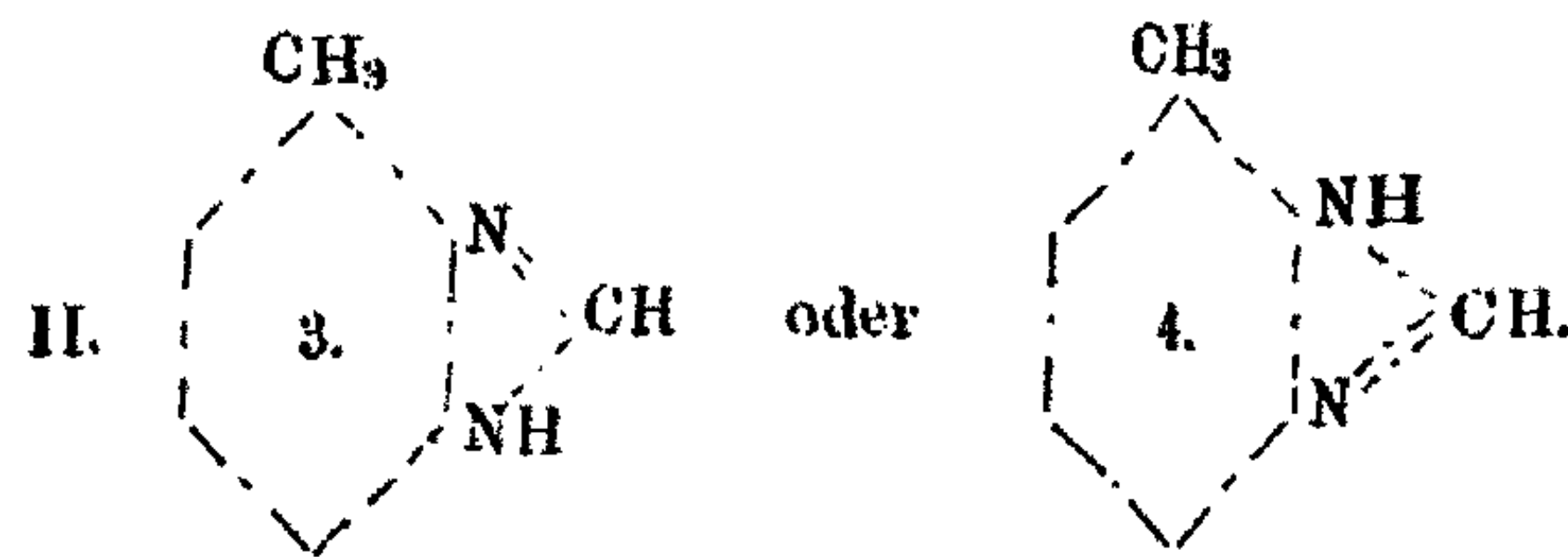


¹⁾ Diese Berichte XVI, 558.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 286.

³⁾ Ladenburg, diese Berichte X, 1123.

hier soll beschrieben werden



Es sei bemerkt, dass Untersuchungen im Gang sind um darüber eine Entscheidung herbeizuführen, ob im ersten Falle die Formel 1 oder die Formel 2, im zweiten Falle die Formel 3 oder 4 den dargestellten Basen entspricht.

Nur auf einem Umwege sind diese Isoanhydroverbindungen leicht zu erlangen. Es kommt hier darauf an in das Orthotoluidin eine Amidogruppe (oder zunächst eine Nitrogruppe) in Ortho-Beziehung zur vorhandenen Amidogruppe zu bringen. Die unmittelbare Nitrirung eines säuresubstituirten Orthotoluidins bewirkt nun sehr wahrscheinlich hauptsächlich die Bildung einer solchen Nitroverbindung, in der die Nitrogruppe in Parabeziehung zur gesäuerten Amidogruppe steht, die also hier nicht verwendet werden kann.

Führt man aber in das Orthotoluidin vorher einen anderen, beseitigbaren sauren Bestandtheil ein, etwa Brom, so vertritt das Brom das Parawasserstoffatom zur Amidogruppe, und dann erfolgt bei nachfolgender Nitrirung der Eintritt der Nitrogruppe in Ortho-Beziehung zur Amidogruppe. Mit einer solchen gebromten Verbindung kann dann das gesteckte Ziel in folgender Art erreicht werden:

Zur Ausgangsverbindung wählt man hier zweckmässig das Acetotoluidid. Acetorthotoluid wird zunächst bromirt und dann nitriert. Hierauf entfernt man die Acetylgruppe und verwandelt die Nitroverbindung in das gebromte Orthodiamin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot o \cdot NH_2 \beta m \cdot p \text{ Br am}$, das mit Ameisensäure in die gebromte Isoanhydrobase überführbar ist. Aus der gebromten Base erhält man schliesslich mit Natriumamalgam und Wasser das Methenylisotoluylenamidin.

Das Bromisoorthodiamidotoluol, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot o \cdot NH_2 \beta m \cdot p \text{ Br am}$, bildet kleine farblose bei $59^\circ C$. schmelzende Nadeln. Das Diamid ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol.

a) Das $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot NH_3 Cl$ krystallisirt in farblosen sehr leicht löslichen Nadeln.

b) Das $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot NH_3)_2 O_2 S O_2$ scheidet sich aus Wasser in farblosen Tafeln ab.

Bromformanhydroisodiamidotoluol, Brommethenylisotoluylendiamin (-amidin), $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NHCHN \cdot Br$. Die Base krystal-

lisiert aus Wasser in feinen, farblosen, schwer löslichen Nadeln. Sie ist schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether, sehr leicht löslich in Aceton, kaum löslich in Petroleum. Sie schmilzt bei 187° C.

a) Das $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2 Cl$ bildet farblose, leicht lösliche Nadeln.

b) Das $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2 Cl)_2 Hg Cl_2$ krystallisiert in farblosen Nadeln.

c) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2 Cl)_2 Pt Cl_4$ ist ein hell rüthlichgelber krystallinischer Niederschlag.

d) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2)_2 O_2 SO_2, H_2O$. Das Salz scheidet sich aus Wasser in langen, farblosen Nadeln aus und ist durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

e) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2)_2 O_2 Cr_2 O_5$. Das Chromat wird aus Wasser in glänzenden, rothen Nadeln erhalten.

f) $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2 ONO_2$ bildet in Wasser schwer lösliche, farblose Nadeln.

g) $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHN NH_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$. Das Pikrat erhält man aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 229° C. schmelzen.

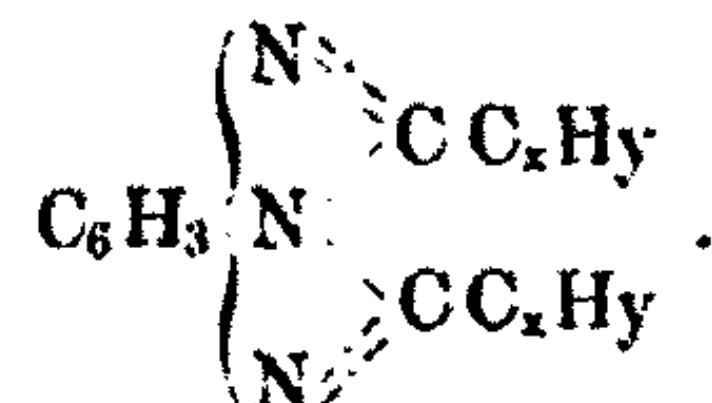
Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluyldiamin, -amidin), $C_6H_3CH_3CHN NH$. Diese Anhydrobase krystallisiert aus Benzol (wohl mit Benzol) in farblosen, glänzenden Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 143° C.

Das $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N CH NH_2 Cl)_2 Pt Cl_4, 3H_2O$ bildet schöne orangefarbene, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Nitrat, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N CH NH_2 ONO_2$, krystallisiert aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in breiten langen Nadeln.

Im Anschluss an diese Versuche sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über früher dargestellte Amidoanhydroverbindungen¹⁾ wieder aufgenommen worden.

Die Verbindungen $C_6H_2X \cdot NH_2 \cdot N_2HCC_xHy$ können zur Entscheidung einiger Fragen über die Natur mancher Anhydroverbindungen dienen. Ferner lassen sich aus ihnen wahrscheinlich Dianhydroverbindungen folgender Art bilden, z. B.



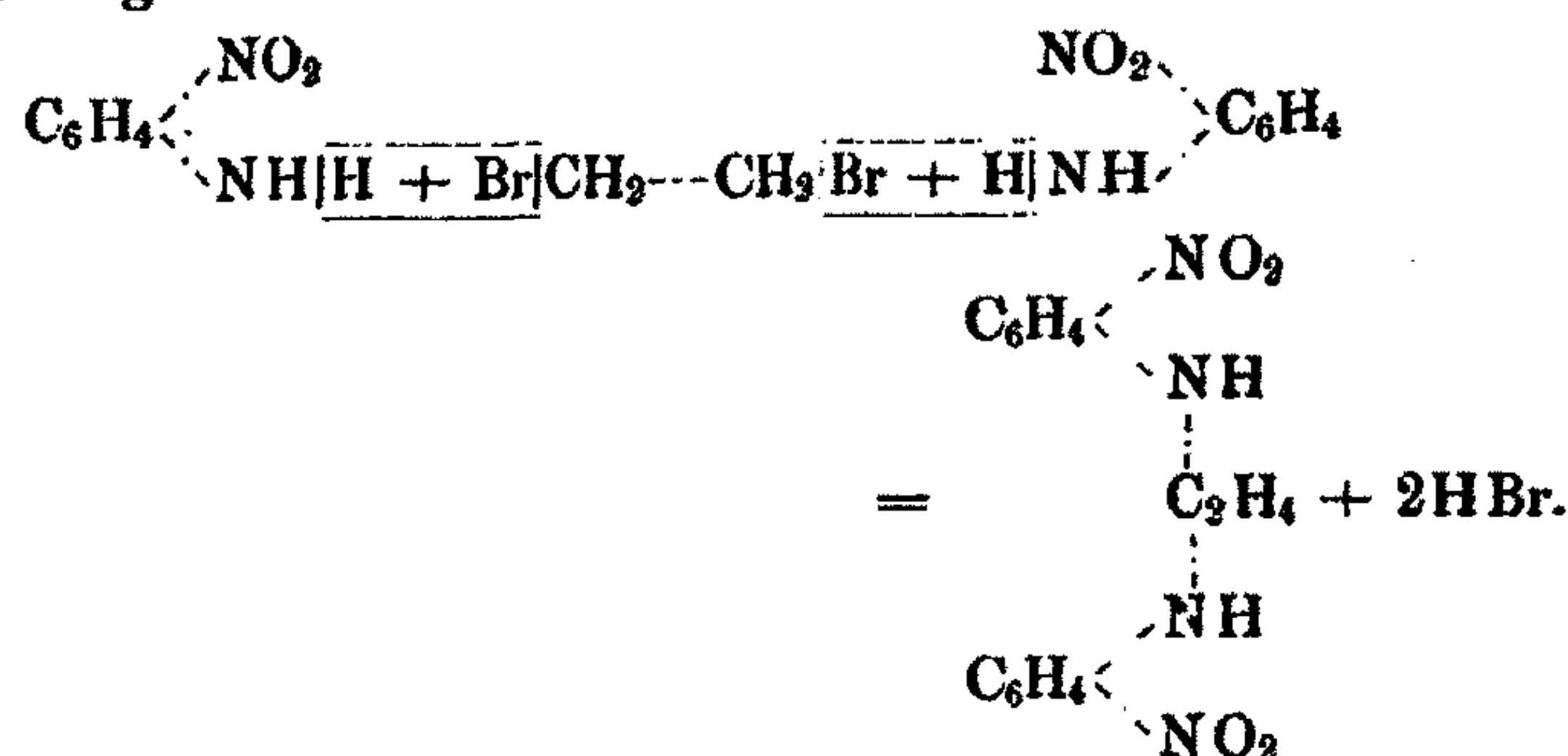
Göttingen, den 3. April 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 318.

197. L. Gattermann und H. Hager: Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Nitranilin und Nitrotoluidin.

(Eingegangen am 5. April.)

Die in der nachstehenden vorläufigen Mittheilung beschriebenen Reaktionen des Aethylenbromids auf *m*-Nitranilin und *m*-Nitro-*p*-Toluidin schliessen sich an die zuerst von A. W. Hofmann mit Anilin und in jüngster Zeit auf Veranlassung von Prof. Hübner mit Dimethylanilin und Dimethyltoluidin (vgl. Dissertation von Athenstädt und Toelle) gemachten Versuche an. Erhitzt man 10g *m*-Nitranilin mit 10g Aethylenbromid in einer zugeschmolzenen böhmischen Röhre 8—10 Stunden lang auf 120—130°, so erhält man eine feste krystallinische Reaktionsmasse, welche drei Arten von Krystallen erkennen lässt; die braunen Nadeln des nicht umgesetzten Nitranilins, farblose glänzende Spiesse, die sich als das bromwasserstoffsäure Salz des Nitranilins erwiesen, sowie rothgelbe Tafeln, welche das gewünschte Reaktionsprodukt vorstellen. Um letzteres zu isoliren kocht man die gesammte Masse einige Male mit Alkohol aus, wobei die rothen Tafeln als in Alkohol unlöslich zurückbleiben. Die Analyse derselben ergab 18.42 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C_2H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4$ 18.54 pCt. Stickstoff verlangt; die Reaktion war deshalb, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung verlaufen:



Das so erhaltene Aethylendiphenylnitramin (*m*-Dinitroäthylendiphenyldiamin) ist in Alkohol unlöslich, in Benzol und Chloroform sehr schwer, in siedendem Eisessig wahrscheinlich begünstigt durch die noch schwach basische Natur des Körpers ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus je nach Umständen in rothgelben breiten Nadeln oder Blättchen, welche den Schmelzpunkt 206° (uncorr.) zeigen. Nur mit concentrirten Säuren vermag dasselbe Salze zu bilden, die jedoch durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegt werden. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine in gelben Blättchen krystallisirende Benzoylverbin-

ding. — Unterwirft man das Aethylendiphenylnitramin einer Amidirung mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus dem salzsauren Salze durch Ausfällen mit Natronlauge das »Aethylendiphenyldiamin«, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt der Analyse unterworfen wurde, wobei sich ergab, dass die Base mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	6.92	7.02 pCt.
N	21.54	21.21 »

Das Aethylendiphenyldiamin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich und krystallisirt aus Wasser, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist, in silberglänzenden Tafeln oder breiten Nadeln, welche bei 107° unter Abgabe von Wasser und theilweiser Zersetzung schmelzen. Bei längerem Liegen an der Luft nehmen dieselben zunächst eine bräunliche Farbe an bis sie zuletzt ein broncefarbenes Aussehen bekommen. Die Salze dieser Base, welche durchgängig gut krystallisiren, besitzen wie das *m*-Phenyldiamin die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch die geringsten Spuren von Salpetersäure äusserst intensiv braun gefärbt zu werden, eine Reaction, die bei geringen Mengen durch längeres Erhitzen noch verstärkt werden kann.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen, meistens jedoch schwach rosa gefärbten Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind und deren Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4, 4\text{HCl}$		
Cl	36.59	36.56 pCt.

Das Pikrat, welches man erhält, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit einer unzureichenden Menge von Pikrinsäure versetzt, stellt aus Wasser krystallisirt lange rehbraune Nadeln vor, die in heissem Wasser schwierig, in Alkohol etwas leichter löslich sind.

Das Zinnchlorürdoppelsalz bildet derbe, farblose, spiessige Krystalle, die im kalten Wasser ziemlich schwierig löslich sind. — Genau in derselben Weise liessen wir dann Aethylenbromid auf *m*-Nitro-*p*-Toluidin einwirken und erhielten so das Aethylenditoluylennitramin als einen in Alkohol schwer löslichen, aus Chloroform in schönen rothen Blättchen krystallisirenden Körper, welcher den Schmelzpunkt 195° (uncorr.) zeigt und dessen Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3$		
N	16.96	16.75 pCt.

Mit Zinn und Salzsäure erhielten wir daraus das Aethylenditoluylendiamin. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in anfangs farblosen, später hell violett werdenden langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 158—159° (uncorr.) liegt. Die Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{NH} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \end{array}$	N 20.74	20.66 pCt.

Salze dieser Base wurden bislang noch nicht untersucht, und wir behalten uns daher vor, fernere Derivate der beschriebenen Körper sowie die Reaktionsprodukte des Aethylenbromids auf andere Nitroamidkörper näher zu studiren.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

198. Martin Freund: Zur Kenntniss der Malon- und Tartronsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXVII.]

(Eingegangen am 7. April.)

Meinen letzthin mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ über einige Abkömmlinge der Malonsäure, möchte ich heute noch einige weitere Notizen hinzufügen.

Aethylmalonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{K}$.

Van't Hoff²⁾ erhielt diese Verbindung, indem er zu 1 Molekül Aethylmalonat, welches in Alkohol gelöst war, 1 Molekül alkoholisches Kalihydrat hinzufügte und das entstandene Salz mit Aether völlig ausfällte. Er berechnete den Aschengehalt desselben zu 37.64 pCt. und fand bei einer angestellten Analyse 38.07 pCt. Hier liegt jedoch ein Irrthum vor, denn thatsächlich beträgt der Gehalt an fixen Aschentheilen (K_2CO_3) 40.6 pCt. Bei Wiederholung dieses Versuches fand ich ausserdem, dass man auf die oben angegebene Weise das Salz stets mit malonsaurem Kalium verunreinigt erhält, denn mehrfache Analysen des Produktes ergaben einen um 4—5 pCt. zu hohen Aschengehalt. Reines äthylmalonsaures Kalium gewinnt man am besten folgendermaassen: eine Lösung von 25 g Aethylmalonat in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8.7 g Kalihydrat, gelöst

¹⁾ Freund, diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Van't Hoff, diese Berichte VII, 1572.

in etwa 100 ccm absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt. Mitunter erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, der aber durch Umschütteln erst in Lösung gebracht werden muss, bevor man weitere Mengen Kalihydrat hinzufügt. Man lässt hierauf die ganze Masse solange stehen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Erhitzt man nun den Alkohol zum Sieden und filtrirt heiss, so bleibt das malonsaure Kalium auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei prachtvoller, grosser, platter Nadeln erstarrt; durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen, so dass die Gesamtausbeute circa 70–80 pCt. des angewendeten Aethers beträgt. Beim Verglühen einer Probe des Salzes hinterblieb 40.6 pCt. K_2CO_3 , die Theorie erfordert ebenso viel. Die Krystalle erleiden bei 100° eine geringe Zersetzung, weshalb sie zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

Das äthylmalonsaure Calcium krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. Das Silbersalz fällt aus concentrirten Lösungen als käsiger, weisser Niederschlag, aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in sehr kleinen, weissen, verfilzten Nadeln ab. Es ist sehr unbeständig und schwärzt sich langsam schon mit kaltem, sofort mit heissem Wasser.

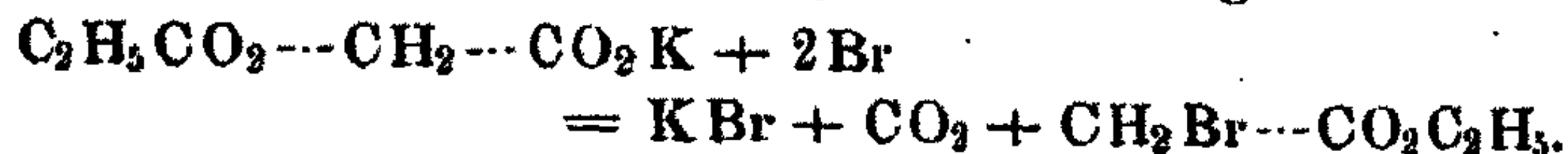
Einwirkung von Brom auf äthylmalonsaures Kalium.

Petrew¹⁾ fand, dass sich die Malonsäure in wässriger Lösung durch Brom zum grössten Theil in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und gebromte Essigsäure zerlegt. Ganz analog verläuft die Einwirkung dieses Halogens auf äthylmalonsaures Kalium. Löst man dasselbe in wenig Wasser und fügt zu der auf $70-80^\circ$ erwärmten Lösung Brom, so verschwindet letzteres unter Gasentwicklung, während zugleich die Abscheidung eines schweren Oeles beginnt. Dasselbe wurde abgehoben, getrocknet und ging beim Fractioniren zwischen etwa $160-210^\circ$ über; besonders im Anfange des Siedens war eine Zersetzung bemerkbar.

Es lag also keine einheitliche Verbindung vor, sondern anscheinend ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribromessigsäureäthyläther, deren Siedepunkte bei 159° , 192° und 225° liegen. Da aber durch fraktionirte Destillation eine Trennung nicht zu bewerkstelligen war, so wurde ein Theil des Oeles, in wässrigem Alkohol gelöst, mit Natriumamalgam versetzt, um die Umwandlung aller drei Verbindungen in Essigäther zu bewerkstelligen. Infolge der bei der Reaktion stattfindenden Erwärmung wurde der gebildete Essigäther durch das vorhandene Alkali verseift, durch Erhitzen des Filtrates mit concentrirter

¹⁾ Petrew, diese Berichte VII, 401.

Schwefelsäure der Aether aber zurückgebildet und durch seinen Siedepunkt identificirt. In der von dem obengenannten, bromhaltigen Oel getrennten, wässrigen Lösung wurden reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure und Bromkalium nachgewiesen. Das bei der Reaktion sich entwickelnde Gas bestand hauptsächlich aus Kohlensäure. Die Reaktion ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Das überschüssige Brom wirkt weiter substituierend auf den einfach gebromten Aether ein.

Symmetrisches Malontribromanilid, $\text{CH}_2(\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$.

Löst man Malonanilid in Eisessig und fügt Brom tropfenweise in geringem Ueberschuss zu der erwärmten Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dichten Brei von Nadeln, die aus Eisessig einige Male umkrystallisirt, bei $145\text{--}146^\circ$ constant schmolzen. Die Substanz schießt aus Eisessig in schönen, seideglänzenden, weissen Nadeln an, die in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich sind. Eine Brombestimmung deutet auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ hin:

	Berechnet	Gefunden
Br	65.9	64.8 pCt.

Ich habe jedoch die Analyse nicht wiederholt, weil aus den Spaltungsprodukten des Körpers seine Zusammensetzung unzweideutig hervorgeht. Erhitzt man nämlich die Substanz mit etwas rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 200° und versetzt mit verdünntem Alkali im Ueberschuss, so fällt ein Körper, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, welche durch den Schmelzpunkt $119\text{--}120^\circ$ als symmetrisches Tribromanilin identificirt wurden.

Dibrommalonamid, $\text{CBr}_2(\text{CONH}_2)_2$.

Petrew¹⁾ erhielt durch Eintragen von Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform eine Dibrommalonsäure, welche er durch Kochen mit Barytwasser in das mesoxalsaure Baryum überführte. Ich habe in folgender Weise ein Dibrommalonamid dargestellt, welches sich ziemlich bequem zur Herstellung der Mesoxalsäure verwerthen lässt.

Löst man Malonamid, welches ich schliesslich bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute erhielt, in Wasser und fügt zu der auf $70\text{--}80^\circ$ erwärmten Lösung tropfenweise die berechnete Menge Brom, so verschwindet dies unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche zur

¹⁾ Petrew, diese Berichte VII, 401.

Fortführung des Processes genügt. Beim Erkalten scheidet sich ein schweres, weisses Krystallpulver ab, welches abgesaugt und mit etwas Wasser und Alkohol gewaschen, zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Aus verdünnten, alkoholischen Lösungen schießt das Produkt in langen, breiten, oben stumpfen Nadeln, aus concentrirten in derben, schön ausgebildeten, weissen Säulen an, während es sich aus heissen, wässrigen Lösungen beim langsamen Erkalten bisweilen in prachtvollen, grossen, treppenförmigen Oktaëdern abscheidet, welche bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet f. $C_3H_4N_2O_2Br_2$	Gefunden
Br	61.5	61.2 pCt.

In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper so gut wie unlöslich, schwer in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Ausbeuten betragen über 80 pCt. der theoretischen.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak sowie mit Anilin im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, zersetzt sich das Bromamid unter Abscheidung brauner, nicht krystallisirbarer Massen.

Versucht man den Bromkörper durch Kochen mit Kalkmilch in mesoxalsaures Calcium überzuführen, so bildet sich ausser Calciumbromid und Ammoniak noch kohlsaure Kalk und Bromoform, welches letzteres sowohl durch die Isonitrilreaktion als auch durch seinen Siedepunkt identificirt wurde. Dass sich keine Mesoxalsäure gebildet hat, geht daraus hervor, dass sich das Reaktionsprodukt in verdünnter Essigsäure klar löst, während Calciummesoxalat nach meinen Beobachtungen darin unlöslich ist. Die Bildung des Bromoforms lässt sich nicht ungezwungen erklären; doch verläuft die Reaktion jedenfalls ganz analog derjenigen, welche von Baeyer¹⁾ bei der Behandlung von Dibrombarbitursäure mit Barytwasser beobachtet worden ist. Ich hoffe später einmal auf diese Untersuchung noch zurückkommen zu können.

Wendet man Kalihydrat zur Verseifung des Bromamides an, so verläuft der Process ähnlich. Der Bromkörper löst sich anfangs klar auf; nach kurzer Zeit, schneller bei gelindem Anwärmen beginnt die Lösung sich zu trüben und deutlichen Bromoformgeruch anzunehmen. Kocht man die Lösung in dieser Phase der Reaktion mit etwas Anilin, so entsteht ein heftiger Isonitrilgeruch. Auch Blausäure ist jetzt neben Bromoform in reichlicher Menge nachzuweisen. Dieselbe ist jedenfalls aus Bromoform und Ammoniak bei Gegenwart von Alkali entstanden. Die erwähnte, von ausgeschiedenem Bromoform herrührende Trübung verschwindet bald und Ammoniak wird jetzt in grossen

¹⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 134.

Mengen entwickelt, wobei sich die Flüssigkeit von selbst stark erwärmt. Kocht man nun noch eine kurze Zeit, fügt Chlorcalciumlösung und dann Essigsäure hinzu, so fällt eine geringe Menge eines Salzes aus, während Kohlensäure entweicht. Dieses Salz wurde in wenig Wasser aufgeschwemmt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; nachdem man durch Zusatz von Alkohol das gebildete Calciumsulfat abgetrennt hatte, ergab das Filtrat beim Einengen schöne, nadelförmige, aber anscheinend noch nicht ganz reine Krystalle, welche gegen 106 bis 108° schmolzen. Es lag also Mesoxalsäure vor, deren Schmelzpunkt von Deichsel zu 115°, von Böttinger zu 108° angegeben wird.

Ziemlich glatt tauscht dagegen das Bromamid sein Brom gegen Sauerstoff beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd aus. Trägt man letzteres portionenweise in eine Lösung des Bromamides in heissem Wasser ein, so findet sofort eine theilweise Umsetzung statt, die sich durch Aufschäumen zu erkennen giebt. Man kocht dann zur Vollendung der Reaction noch 1—2 Stunden am Rückflusskühler, filtrirt vom gebildeten, stets dunkel gefärbten Bromsilber ab und engt das Filtrat ein, wobei sich häufig noch etwas unzersetztes Bromamid abscheidet. Zu der stark concentrirten, wässrigen, heissen Lösung fügt man absoluten Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten erhält man alsdann kleine, in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether unlösliche Nadeln, die für das Amid der Mesoxalsäure angesprochen wurden. Jedoch ergab eine Elementaranalyse, dass aus dem zweifellos zuerst gebildeten Amide durch Addition von 2 Molekülen Wasser das Ammoniumsalz der Mesoxalsäure entstanden war.

	Berechnet f. $C_2H_{10}N_2O_6$	Gefunden
C	21.1	20.8 pCt.
H	5.9	6.2 »

In der That stimmen auch die Eigenschaften des Körpers mit denen, welche Petriew ¹⁾ für das Ammoniumsalz angiebt, vollständig überein.

Das Calciummesoxalat, welches bereits von Petriew erhalten worden ist, fällt, wenn heisse Lösungen des Ammoniumsalzes und von Chlorcalcium zusammengebracht werden, zum Theil sofort als krystallinisches Pulver nieder, während ein anderer Theil beim langsamen Erkalten sich in deutlich ausgebildeten Krystallen abscheidet. Das mesoxalsäure Calcium ist in verdünnter Essigsäure unlöslich; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es Kohlenoxyd. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes deutet auf ein wasserhaltiges

¹⁾ Diese Berichte XI, 414.

Salz, von der Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{COO} \\ (\text{OH})_2 \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} \cdot 3\text{aq}$, welches folgende Werthe

verlangt:

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6\text{Ca} \cdot 3\text{aq}$	Gefunden	
	I.	II.
CaO 24.56	25.1	24.5 pCt.

Ich habe das wasserfreie Salz bis jetzt nicht erhalten können.

Bei $150-160^\circ$ getrocknet geht ein Theil des Wassers fort, bei $210-220^\circ$ findet bereits Zersetzung statt.

Quecksilberverbindung des Dibrommalonamides.

Das Bromamid nimmt, wenn man es in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd kocht, eine reichliche Menge desselben auf. Beim Erkalten scheidet sich ein amorphes, schweres, weisses Pulver ab, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist und durch Auskochen mit einem dieser beiden Lösungsmittel von unzersetztem Bromamid befreit werden kann. In verdünnter Salzsäure löst es sich anfangs klar auf, bald aber beginnt die Abscheidung des regenerirten, in Wasser schwer löslichen Bromamides. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet f. $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2\text{Hg}$	Gefunden	
	Br 34.9	35.4 pCt.

Dibromdimethylmalonamid, $\text{CBr}_2(\text{CONHCH}_3)_2$.

Auch das Dimethylmalonamid, welches ich früher beschrieben habe¹⁾, $\text{CH}_2(\text{CONHCH}_3)_2$, tauscht, wenn man Brom zur erwärmten, wässrigen Lösung setzt, die Wasserstoffatome der Methylengruppe gegen Halogen aus. Der neugebildete Körper scheidet sich beim langsamen Erkalten bisweilen in prachtvollen, (bis 5 mm) grossen, rhombischen Krystallen ab. Aus concentrirten, wässrigen Lösungen erhält man ihn in grossen, weissen Nadeln, welche bei 162° schmelzen. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet f. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$	Gefunden	
	Br 55.5	55.3 pCt.

Ueber einige Derivate der Tartronsäure.

Im Anschluss an obige Untersuchungen habe ich auch einige Derivate der Tartronsäure dargestellt. Conrad und Bischoff²⁾ haben

¹⁾ Freund, diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, p. 218.

aus Aethylmalonat durch Einleiten von Chlor den Monochlormalonsäureäthyläther, $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhalten, durch Kochen mit Kalihydrat hieraus das Kaliumsalz der Tartronsäure dargestellt und dies in das Kalksalz übergeführt.

Tartronsäureäthyläther, $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

30 g des Kalksalzes wurden mit absolutem Alkohol übergossen und erst in der Kälte, dann in der Wärme mit Salzsäuregas gesättigt. Nachdem hierauf der überschüssige Alkohol verdunstet worden war, wurde die stark saure Lösung mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, alsdann mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Beim Fraktioniren ging die Hauptmenge bei $215-220^\circ$ über, doch konnte durch wiederholtes Destilliren das Siedepunktsintervall noch enger begrenzt werden, so dass der grösste Theil bei $218-219^\circ$ überging. Der Aether stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche; angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Eine Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

	Ber. f. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$	Gefunden
C	47.72	47.9 pCt.
H	6.81	6.97 »

Tartronamid, $\text{CH}(\text{OH})(\text{CONH}_2)_2$.

Schüttelt man den Tartronäther mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak, so löst er sich bald auf, und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von kleinen Krystallen ab. Wendet man verdünnte Ammoniakflüssigkeit an, so erhält man alsbald sehr schöne, zu Gruppen vereinigte, harte, tafelfartige Krystalle. Aus heissem, wässrigem Alkohol schießt der Körper in prachtvollen, seideglänzenden, schwertartigen Nadeln an, die gegen 198° schmelzen. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet f. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	30.5	30.4 pCt.
H	5.08	5.4 »

199. Victor Meyer und Hans Kreis: Ueber den Begleiter des Theertoluols.

(Eingegangen am 7. April.)

Wie früher mitgetheilt¹⁾, enthält das Toluol des Theers als Begleiter das nächst höhere Homologe des Thiophens, dessen Anwesenheit die Laubenheimer'sche Reaktion bedingt und dessen Zusammensetzung durch die Isolirung seines Dibromsubstitutionsproduktes



festgestellt wurde. Dieses bildet ein Oel vom Siedepunkt 227—229°, das den gebromten aromatischen Kohlenwasserstoffen gleicht und dessen Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	12.60	12.50 pCt.

Durch Behandlung mit überschüssigem Brom in der Kälte erhält man aus diesem Körper mit Leichtigkeit das

Tribromthiotolen, $\text{C}_4\text{Br}_3\text{S---CH}_3$.

Abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, stellt es glänzende, weisse Nadeln dar, die bei 74° C. schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
S	9.57	9.70	9.55 pCt.
Br	71.49	—	71.64 »

So leicht es nun aber ist, die substituirten Thiotolene zu isoliren, so unerwartet schwierig gestaltete sich zunächst die Reindarstellung des Körpers selbst. Wie (l. c.) angegeben, standen uns grosse Mengen eines aus Toluol mit Schwefelsäure extrahirten und aus der Sulfosäure wieder abgetrennten Oels zu Gebote, welches Hr. Dr. Caro für uns in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gütigst hatte herstellen lassen und welches aus ca. 15 pCt. Thiotolen und 85 pCt. Toluol besteht. Dieses Oel siedet constant beim Kochpunkt des Toluols. Merkwürdigerweise konnten wir aus diesem Oele durch wiederholtes partielles Ausziehen mit Schwefelsäure kein Thiotolen isoliren, während das Gleiche doch beim Thiophen so leicht gelingen war. Wir extrahirten das Oel bis zum Verschwinden der Laubenheimer'schen Reaktion sowohl für sich als auch, nachdem es mit den verschieden-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1624, 2970.

artigsten Verdünnungsmitteln versetzt war — aber vergebens. Wir erreichten meistens nur totale Zerstörung des Produktes und gewannen reine Toluolsulfosäure oder aber wir erhielten eine Säure, die bei Eliminierung der Sulfogruppe nur Spuren eines nur wenig aktiven Oels gab. Zum Ziel gelangten wir nach vielen mühevollen Versuchen auf folgendem Wege: Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. Dyson gefunden hat und später näher beschreiben wird, werden das Thiophen und seine Homologen durch Jod und Jodsäure oder auch durch Jod und Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Reaktion in Jodsubstitutionsprodukte übergeführt. Da bekanntlich die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe die analoge Umwandlung erst bei hoher Temperatur erfahren, so kann man aus Gemischen der Thiophene und Benzolkohlenwasserstoffe sehr leicht die ersteren in Form von hochsiedenden Jodsubstitutionsprodukten abscheiden. Wird nun das Rohthiolen so behandelt, das Jodsubstitutionsprodukt von Toluol befreit und aus dem ersteren das Jod eliminiert, so resultirt reines

Thiolen.

100 g Rohöl wurde mit 37 g Jod versetzt und allmählich 40 g gelbes Quecksilberoxyd zugegeben. Die Reaktion verläuft unter starker Selbsterwärmung. Nachdem alles Jod verschwunden, wurde das Produkt vom Jodquecksilber durch Abgiessen und Extraction mit Aether getrennt und darauf das Toluol abdestillirt. Sobald das Thermometer auf 180° gestiegen war, hinterblieb ein bei der Destillation sich teilweise zersetzendes Jodthiolen, auf dessen Destillation und Reindarstellung daher verzichtet wurde. Natriumamalgam und Wasser entjoden dasselbe langsam und schwierig, leicht aber wirkt metallisches Natrium und Alkohol. 22 g des Jodprodukts wurden in Alkohol gelöst und allmählich 10 g Natrium unter Schütteln eingetragen. Sobald die Masse sich durch Salzausscheidung zu verdicken begann, ward tropfenweise Wasser bis zur Lösung zugegeben. So gelang die Reduktion in einigen Stunden recht gut. Durch Abscheiden mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rektifikation wurde das Produkt rein erhalten.

Thiolen bildet ein farbloses, leicht bewegliches, nicht stark riechendes Oel, welches constant bei 113° C. (corrig.) siedet. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_6S
S	32.63	32.65 pCt.

Das spezifische Gewicht beträgt 1.0194 bei 18° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt das reine Thiotolen in glänzender Weise.

Die weitere Untersuchung dieses interessanten Körpers beschäftigt uns zur Zeit. Zugleich bemühen wir uns — wieder mit gütiger Unterstützung der Badischen Anilin- und Sodafabrik — aus solchen Theerxylofen, welche die Laubenheimer'sche Reaktion zeigen, das nächste Homologe der Thiophengruppe, das Thioxen, zu gewinnen.

Zürich, März 1884.

200. R. Nahrnsen: Ueber Dithiänyl.

(Eingegangen am 7. April.)

Nachdem gefunden worden, dass das Thiophen die für die aromatischen Verbindungen so charakteristischen Baeyer'schen und Friedel-Crafts'schen Condensationserscheinungen zeigt, lag der Gedanke nicht allzu fern, dass es auch der eigenthümlichen pyrogenen Reaktion, welche man gewöhnlich als »Diphenylbildung« bezeichnet, zugänglich sein werde. Freilich war zu fürchten, dass beim Leiten von Thiophen durch glühende Röhren Abspaltung von Schwefel und Zerstörung eintreten werde. Aber bei Untersuchung eines schönen, aus Alkohol krystallisirten Präparates von Diphenyl, das auf gewöhnliche Art aus Theerbenzol in glühender Eisenröhre bereitet war, machte ich die überraschende Beobachtung, dass derselbe »activ« war — beim Erhitzen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure gab es eine ausgezeichnet schöne Indopheninreaktion — und hiernach war nicht zu bezweifeln, dass die Analogie des Thiophens mit dem Benzol sich auch im pyrogenen Verhalten beider werde constatiren lassen.

Leitet man reines Thiophen durch eine hellrothglühende Röhre, wie sie für Diphenylbildung erforderlich ist, so wird freilich viel Schwefelwasserstoff und Kohle abgeschieden. Lässt man aber die Temperatur nur bis zu schwacher Rothglut steigen, so werden diese Zerstörungsprodukte in geringerem Maasse erhalten und es entsteht — wenn auch freilich in beschränkter Menge — Dithiänyl:



Die Darstellung und Reinigung desselben erfolgt im Uebrigen in der Weise der Diphenylbereitung. Der neue Körper wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Dithiänyl bildet weisse, glänzende Blättchen, die dem Diphenyl gleichen. Schmelzpunkt 83°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird

es — wie Thiophen — stark gebräunt. In der Hitze färbt es sich mit Isatin und Schwefelsäure prachtvoll blau.

Seine Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 37.24 anstatt 38.60 pCt. Der Verlust von 1.4 pCt. erklärt sich durch ein bei der Analyse vorgekommenes Versehen.

Leitet man Rohthiophen — eine Mischung von Benzol und Thiophen — durch eine sehr schwach glühende Röhre, so wird nicht — wie ich erwartete, weil ja Benzol bei dieser Temperatur wenig verändert wird — reines Dithiényl erhalten, sondern ein Gemisch, das wahrscheinlich die 3 Körper:



enthält. Dasselbe ergab einen Schwefelgehalt von nur 4.13 pCt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

201. A. Comey: Ueber Phenylthiénylketon.

(Eingegangen am 7. April.)

Eine Untersuchung über die Frage, ob das Thiophen, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sei, musste ich leider nach Erlangung der ersten Resultate — durch äussere Verhältnisse gezwungen — abbrechen. Ich erlaube mir, das bisher Festgestellte kurz mitzuteilen.

Wird »Rohthiophen« — die oftmals erwähnte Mischung von circa 60 pCt. Thiophen und 40 pCt. Benzol, welche zu den meisten Versuchen über die Thiophengruppe dient¹⁾, — mit Chlorbenzoyl und Aluminiumchlorid versetzt, so entweicht reichlich Salzsäure. Da das Thiophen vor dem Benzol angegriffen wird, so ist die Anwendung von reinem Thiophen ganz unnötig.

Die Operation ward folgendermassen geleitet: Zu einer Mischung von 20 g Rohthiophen und 25 g Chlorbenzoyl brachte ich 2 g Aluminiumchlorid und erwärmte im Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Schwefelwasserstoff entweicht in kleiner Menge. Durch andauernde Destillation mit Wasserdampf und Extraktion des Destillats

¹⁾ Man vergleiche diese Berichte XVI, 1467. Grosse Mengen der Sulfosäure dieses Gemisches sind mir von den HHrn. Bindschedler, Busch & Co. wiederholt in zuvorkommendster Weise hergestellt worden, wofür ich denselben aufrichtigen Dank schulde. V. Meyer.

mit Aether ergab sich nun ein krystallisirter Körper, der durch Destillation und Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt wurde.

Phenylthiénylketon, $C_6H_5---CO---C_4H_3S$, bildet lange Nadeln, die in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich sind, ebenso in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	17.24	17.03 pCt.

Schmelzpunkt 55° , Siedepunkt ca. 300° . Um den Körper als Keton zu charakterisiren wurde er mittelst Hydroxylamin in

Phenylthiénylacetoxim

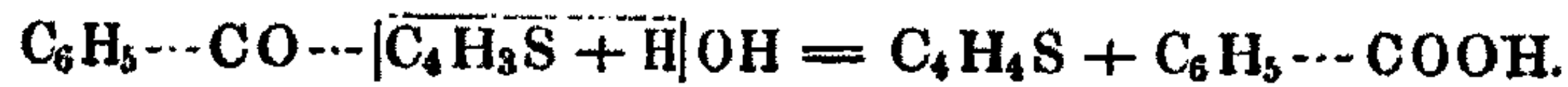
übergeführt. Durch mehrtägiges Erwärmen einer concentrirten alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda erhält man weisse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkte $91-92^\circ$, deren Stickstoffgehalt zu der Formel:



stimmt.

	Gefunden	Berechnet
N	6.77	6.89 pCt.

Die Einwirkung von Natronkalk auf das Keton studirte ich, da die Frage mich interessirte, ob hierbei Benzoësäure und Thiophen, oder Thiophensäure und Benzol-, oder endlich alle 4 Körper entstehen würden. Der Versuch ergab reine, schwefelfreie Benzoësäure, die Reaction verläuft also nach dem Schema:



Das gleichzeitig entstehende, neutrale Oel ist aber kein reines Thiophen, sondern eine Mischung desselben mit Benzol (Schwefelgehalt 23.0 statt 38.1 pCt.). Dies ist, trotzdem die Reaction nur in der eben dargelegten Weise verläuft, begreiflich, denn es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil der gebildeten Benzoësäure durch den Natronkalk in Kohlensäure und Benzol zerlegt wird.

Phenylthiénylketon giebt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine prächtig blaue Lösung. Das Acetoxim giebt unter gleichen Umständen eine violette Farbenreaction.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

202. Lambert Weitz: Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 7. April.)

I. Untersuchung eines bei 78—80° siedenden, aus Theer ohne Behandlung mit Säuren dargestellten Benzols.

Die geringe Menge von Thiophen, welche sich im gewöhnlichen, also bei der Fabrikation mit Schwefelsäure behandelten Theerbenzol findet, sowie die Wahrscheinlichkeit, dass ein aus Theerdestillaten gewonnenes und nicht mit einer Säure in Berührung gekommenes Benzol reichhaltiger an Thiophen sei, veranlasste Hrn. Prof. Dr. V. Meyer, mich zu beauftragen, eine genaue Untersuchung letztgenannten Theerdestillates vorzunehmen.

Ermöglicht wurde dieser Versuch durch das überaus freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Weyl, Besitzers der Theerdestillation Lindenhof in Mannheim und Hünningen. Hr. Dr. Weyl hatte die Güte, Hrn. Prof. Meyer einige Kilogramme eines bei 78—80° siedenden Benzols aus Theer zu bereiten, welches nur durch Rektification gereinigt, niemals aber mit einer Säure in Berührung gebracht worden war. — Das schliessliche Resultat meiner Versuche hat Hr. Prof. V. Meyer bereits in seiner ersten Abhandlung über das Thiophen (S. 1475) angeführt. Im Folgenden erlaube ich mir, über diese Versuche zu berichten.

Da es sehr leicht möglich war, dass dem auf obige Weise gewonnenen Theerbenzol Verunreinigungen, Basen etc. beigemischt waren, wodurch die Ausbeute an Thiophen sich verringern konnte, unternahm ich zuerst einen Vorversuch, um zu erfahren, ob sich diese Beimengungen durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure dem Rohöl entziehen liessen.

Zu diesem Behufe wurden 100 ccm des Rohbenzols mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung abgeschieden und auf dem Wasserbade eingedampft. Es resultirte nur eine sehr geringe Menge einer schwarzen, harzigen Masse. Eine vorherige Behandlung des Rohöls mit verdünnter Salzsäure erwies sich demnach als überflüssig.

Von derselben Substanz wurden dann 500 ccm mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange anhaltend durchgeschüttelt, bis eine Probe des oben schwimmenden Benzols die Indopheninreaktion nicht mehr gab. Letzteres erfolgte nach etwa 2stündigem Schütteln. Die schwefelsaure Lösung wurde vom Benzol getrennt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Die so erhaltene, braunefärbte und mit harzigen Bestandtheilen verunreinigte saure, wässerige Lösung wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Es hinterblieb eine schwarze, pechartige Masse, die sich wegen Klebrigkeit nicht zerreiben liess; dieselbe wurde in Wasser gelöst, das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt. Das ziemlich eingeeengte Filtrat der freien Sulfosäure wurde nun aus einem Kolben destillirt.

Bei der Destillation des so gewonnenen Oels fand ich in der zwischen 80—90° siedenden Fraktion das gewünschte Thiophen. Das rohe Destillat wurde zur Reinigung unter Abkühlung vorsichtig bis zur alkalischen Reaktion mit Kali versetzt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Produkt einer nochmaligen Destillation unterworfen. Die Ausbeute an Rohthiophen, welche ich so erhielt, war indessen geringer als die, welche aus einem der angewandten Materialmenge gleichen Quantum gewöhnlichen Benzols erhalten wird.

Wie nun schon dieser Versuch zeigt, ist das aus der Fabrik von Hrn. Dr. Weyl erhaltene, vorher mit koiner Säure behandelte Theerbenzol durchaus nicht reichhaltiger an Thiophen, als das gewöhnliche reinste Benzol des Handels.

Eine noch genauere Bestätigung dieses Ergebnisses liefern die quantitativen Schwefelbestimmungen des Dr. Weyl'schen Produktes.

Die nachfolgenden Analysen wurden genau nach der von Hrn. Prof. Dr. V. Meyer angegebenen Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Handelsbenzol vorgenommen¹⁾.

Nach diesen Analysen ergab sich für das gewöhnliche Handelsbenzol ein Schwefelgehalt von 0.15—0.2 pCt.

Im Dr. Weyl'schen Produkt fand ich:

	I.	II.
Schwefel	0.161	0.169 pCt.

Es zeigt sich also, dass die Behandlung der Theeröle mit Schwefelsäure, wie sie in der Fabrikation geschieht, denselben wohl Basen und Harze, nicht aber Thiophen entzieht.

Das Theerbenzol des Handels bleibt also zur Zeit das geeignetste Material zur Gewinnung von Thiophen.

Was weiter die Darstellung von Rohthiophen aus dem hierzu dienenden rohen thiophensulfosauren Blei betrifft, so möchte ich Folgendes bemerken:

Bei der Destillation des rohen Bleisalzes aus gläsernen Retorten wurden Letztere, wenn nicht während der Operation, so doch meistens nach einmaligem Gebrauch unverwendbar. Ich versuchte deshalb das feingepulverte Gemisch des thiophensulfosauren Bleisalzes und Salmiak

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1474.

aus einer gewöhnlichen eisernen Röhre zu destillieren. Diese Methode erwies sich als sehr zweckmässig; denn einerseits brauchte man der Destillation, wenn dieselbe einmal begonnen hatte, fast keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken, und andererseits gelangte man durch mässiges Erhitzen zu einer durchschnittlich besseren Ausbeute. Das Destillat wurde dann weiter, wie von V. Meyer beschrieben, verarbeitet¹⁾. Während die bisherige Methode nur 8.9 pCt. an Ausbeute ergab, erhielt ich nunmehr bis zu 11.5 pCt. des angewandten Bleisalzes.

Eine Analyse des so gewonnenen Rohthiophens ergab einen Thiophengehalt von 54 pCt.

II. Chlorderivate des Thiophens.

a) Chlorirung des Rohthiophens.

V. Meyer theilte in einer früheren Abhandlung²⁾ mit, dass durch langsames Zugeben von Brom zu Rohthiophen leicht die chemisch reinen Bromderivate erhalten werden. Auf analogem Wege versuchte ich, durch Einleiten von feuchtem Chlorgas in Rohthiophen zu den entsprechenden Chlorderivaten zu gelangen. Zu diesem Zwecke leitete ich durch etwa 20 ccm Rohthiophen eine Stunde lang einen lebhaften Chlorstrom.

Da die Flüssigkeit sich stark erwärmte, wurde dieselbe mit Eiswasser gekühlt.

Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf mit alkoholischem Kali behandelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation der so erhaltenen braungefärbten Flüssigkeit gingen ungefähr zwei Drittel derselben zwischen 80—90° über; offenbar noch unangegriffenes Benzol und Thiophen.

Aus dem Rest waren nach mehrmaligem Fraktioniren zwei bei 130° und 170° (uncorr.) siedende Fraktionen zu gewinnen.

Die so gewonnenen Körper bildeten klare, stark lichtbrechende Oele. Das bei 130° siedende Oel erwies sich als:

Monochlorthiophen.

Eine Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₃ ClS
S	26.66	27.02 pCt.
Cl	30.48	29.89 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1468.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1469.

Bichlorthiophen.

Eine Analyse des bei 170° siedenden Körpers ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2Cl_2S$
S	20.66	20.94 pCt.
Cl	46.62	46.33 »

Sowohl das Mono- wie das Dichlorsubstitutionsprodukt bilden in ihren äusseren Eigenschaften den entsprechenden Chlorbenzolen ganz ähnliche Körper; sie sind schwere Oele, deren Geruch dem der Chlorbenzole gleicht. Die Indopheniureaktion gaben dieselben äusserst schön.

b) Darstellung von Tetrachlorthiophen.

Hierzu benutzte ich Dibromthiophen¹⁾, das sich ja so leicht rein und frei von Phenylverbindungen erhalten lässt und das ich gerade vorrätig hatte. Man kann auch ebenso gut die bei der Fraktionierung desselben erhaltenen Nebenfraktionen verwenden. Ich leitete durch das Bromid bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom.

Da sich das Produkt unter Entwicklung von Bromdämpfen ziemlich erwärmte, so wurde es ebenfalls mit Eiswasser gekühlt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, um Additionsprodukte zu zerstören, und mit Wasser gewaschen.

Hierbei resultirte eine dunkle Flüssigkeit; dieselbe wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde die schwer bewegliche, dunkelbraune Flüssigkeit destillirt. Bei der Destillation zeigte sich bis 200° fast gar kein Vorlauf; bis 245° ging das ganze Produkt als klares, schweres Oel über. Die über 215° siedenden Fraktionen krystallisirten gleich nach dem Erkalten in wunderschönen, langen Nadeln, ganz ähnlich dem Tetrabromthiophen, aus.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Krystalle chemisch rein; als solche bilden sie ganz weisse, lange, atlasglänzende Spiesse²⁾, die bei 36° schmelzen.

Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_4Cl_4S
S	14.38	14.41 pCt.
Cl	64.04	63.96 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1469.

²⁾ Tetrabrom- und Tetrachlorthiophen sind leicht in grossen, messbaren Krystallen zu erhalten. Es bleibt zu untersuchen, ob dieselben den entsprechenden Benzolderivaten isomorph sind.

V. Meyer.

III. Thiophensulfosäure.

Die von den HHrn. Prof. V. Meyer und Kreis bereits dargestellte, indessen nicht näher untersuchte Thiophensulfosäure unterzog ich durch Darstellung verschiedener Derivate einer eingehenden Untersuchung in Bezug auf ihre Analogie mit der Benzolsulfosäure. V. Meyer und Kreis haben ausschliesslich das Amid der Säure analysirt, einige andere Derivate nur qualitativ charakterisirt. Salze haben sie noch nicht beschrieben.

Die freie Thiophensulfosäure gewann ich auf die von Hrn. Prof. V. Meyer zur Darstellung des chemisch reinen Thiophens angegebene Weise¹⁾. Sie ist hygroskopisch und stark sauer.

Natriumsalz, $C_4H_3S---SO_3Na + 1 aq.$

Thiophensulfosaures Blei wurde mit der äquivalenten Menge Natroncarbonat, beide in wässriger Lösung, versetzt und vom Bleicarbonat abfiltrirt. Die Lösung des thiophensulfosauren Natriums liess ich im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisiren. Nachdem sich das Salz zum grössten Theil in weissen, glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, wurde es auf einem kleinen Filter vermittelst der Saugpumpe von noch vorhandener Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S---SO_3Na + H_2O$
H ₂ O	8.61	8.82 pCt.
Na	12.19	12.36 » (Im wasserfreien Salz.)

Barytsalz, $C_4H_3S---SO_3 \rightarrow Ba + 3H_2O.$

Die freie Thiophensulfosäure wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, von überflüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt und weiter wie das Natriumsalz behandelt.

Das Barytsalz krystallisirt in Warzen und ist in Wasser leicht löslich.

Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S---SO_3 \rightarrow Ba + 3H_2O$
H ₂ O	10.33	10.44 pCt.
Ba	29.64	29.58 » (Im wasserfreien Salz.)

¹⁾Diese Berichte XVI, 1471.

Silbersalz, $C_4H_3S \cdots SO_3 Ag + 3H_2O$.

Silbercarbonat wurde zu freier Thiophensulfosäure gesetzt, so lange man noch ein Aufschäumen erkennen konnte; die Lösung des Silbersalzes wurde hierauf von überschüssigem Silbercarbonat in eine Krystallisirschale abfiltrirt und bei Abschluss des Lichtes im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Das thiophensulfosaure Silber krystallisirt in weissen Blättchen, die sich bald am Licht schwärzen.

Das Salz erwies sich in der weiteren Behandlung als so stark hygroskopisch und zugleich in der Wärme so unbeständig, dass von einer direkten Wasserbestimmung Abstand genommen werden musste; es wurde daher in einem Trockengläschen bis zum constanten Gewicht im Exsiccator gelassen und hierauf der Silbergehalt wie gewöhnlich bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \cdots SO_3 Ag + 3aq$
Ag	33.03	33.23 pCt.

Bleisalz, $C_4H_3S \cdots SO_3 \rangle Pb + H_2O$.

Zur Darstellung des reinen Bleisalzes verwandte ich das durch Sättigen der rohen Sulfosäure mit Bleicarbonat gewonnene thiophensulfosaure Blei. Das Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Im lufttrockenen Zustande zeigt das Salz kaum erkennbar krystallinische Form; es ist in Wasser leicht löslich und stark hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \cdots SO_3 \rangle Pb + H_2O$
H ₂ O	3.8	3.2 pCt.
Pb	38.89	38.77 "

Calciumsalz, $C_4H_3S \cdots SO_3 \rangle Ca$.

Dasselbe wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der freien Thiophensulfosäure mit Calciumcarbonat bereitet. Trotz wochenlangem Stehen im Exsiccator wurde dasselbe nicht gewichtsconstant und musste daher von einer Wasserbestimmung abgesehen werden. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, weissen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Die Metallanalyse in dem bei 130° getrockneten Salze ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \cdots SO_3 \rangle Ca$
Ca	10.74	10.92 pCt.

Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S--SO_2Cl$.

5 g gepulvertes und wohl getrocknetes thiophensulfosaures Natrium wurden mit $\frac{1}{4}$ mehr als der theoretischen Menge Phosphorchlorid verrieben, bis die Masse flüssig geworden. Nachdem ich das meiste Phosphoroxychlorid verjagt hatte, brachte ich die Substanz in Eiswasser und extrahirte nach einiger Zeit das Thiophensulfochlorid mit Aether.

Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und mit Thierkohle behandelt; nach dem Verdampfen erhielt ich das Thiophensulfochlorid — das V. Meyer und Kreis schon erwähnt, aber nicht analysirt haben — als ein klares, schweres Oel in reinem Zustande. Sein Geruch ist von dem des Benzolsulfochlorids nicht zu unterscheiden, es siedet ebenfalls wie letzteres unter Zersetzung über 200°. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S--SO_2Cl$
Cl	19.2	19.4 pCt.

Festes Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S--SO_2Cl$.

Es erübrigt nur noch, eine merkwürdige Beobachtung über die Krystallisation des flüssigen Thiophensulfochlorids mitzuthellen. Bei niedriger Temperatur hatten sich nach längerem Stehenlassen des flüssigen Chlorids ein Mal am Boden des Gefäßes überaus schöne Krystalle abgesetzt. Dieselben hatten einen Schmelzpunkt von 28° und siedeten und sublimirten ohne jegliche Zersetzung. Die Krystalle waren in kaltem wie in warmem Wasser unlöslich, in letzterem bildeten sie schwere Oeltröpfchen. Da ich leider nur sehr wenig von diesen Krystalle erhalten hatte und sich auch keine neuen mehr aus dem flüssigen Chlorid ausscheiden wollten, musste ich von einer weiteren Untersuchung des Körpers absehen.

Eine Schwefel- und Chlorbestimmung ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S--SO_2Cl$
S	34.93	35.06 pCt.
Cl	20.12	19.45 »

Wegen vollständigen Mangels an Substanz konnte keine zweite Chlorbestimmung vorgenommen werden, indessen dürften bereits obige Resultate genügen, um zu zeigen, dass die Krystalle dieselbe Zusammensetzung wie Thiophensulfochlorid haben. Ob es sich um eine besondere Modifikation oder aber um den Körper in absolut reinem Zustande handelt, möchte ich unentschieden lassen.

Silbersalz des Thiophensulfamids, $C_4H_3S---SO_2NHAg$.

Das von V. Meyer und Kreis beschriebene Thiophensulfamid wurde in Alkohol gelöst, mit der theoretischen Menge Silbernitratlösung versetzt und zur Fällung des Silbersulzes bis zur vollständigen Ausscheidung desselben vorsichtig Ammoniaklösung zugegeben. Es fiel ein Niederschlag perlmutterglänzender Schuppen. Nachdem er sorgfältig ausgewaschen war, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz stellt einen schönen, weissen, krystallinischen Körper dar.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2NHAg$
Ag	39.8	40.0 pCt.

Thiophensulfanilid, $C_4H_3S---SO_2---N<\overset{H}{C_6H_5}$.

Zur Darstellung desselben brachte ich bei gewöhnlicher Temperatur 2 g Anilin zu 1 g Thiophensulfochlorid und liess das Gemisch einige Stunden stehen. Nachdem die Einwirkung, welche unter Wärmeentwicklung erfolgt, vorüber war, wurde das Anilid — roh eine ölartige Substanz — mit Aether ausgezogen und nach dem Verdampfen des letzteren in verdünntem Alkohol gelöst.

Aus diesem krystallisirt dasselbe in schönen Nadeln und ist nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein. Es schmilzt bei 96° und lässt sich nicht sublimiren.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S---SO_2---N<\overset{H}{C_6H_5}$
S	26.68	26.77 pCt.

Aethyläther der Thiophensulfosäure,
 $C_4H_3S---SO_2---O---C_2H_5$.

Zu ganz reinem, frisch dargestellten Natriumalkoholat wurde langsam die theoretische Menge Thiophensulfochlorid zugegeben und das Gemenge einige Zeit sich selbst überlassen.

Die Einwirkung des Sulfochlorids erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung.

Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser behandelt, mit Aether ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers erhielt ich den gewünschten Körper als ein gelbliches Oel. Zur vollständigen Trocknung wurde derselbe längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gelassen und dann analysirt. Der so erhaltene Aethyläther der Thiophensulfosäure hat ähnlich dem entsprechenden Benzolkörper einen schwach weinartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S---SO_2---O.C_2H_5$
S	33.26	33.33 pCt.

IV. Thiophensulfinsäure, $C_4H_3S---SO_2H$.

Thiophensulfoclorid wurde im mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Zinkstaub, unter steter Abkühlung, in das Zinksalz der Thiophensulfinsäure verwandelt.

Nachdem das Reaktionsprodukt breiig geworden und den charakteristischen Geruch nach Sulfochlorid nicht mehr zeigte, wurde die Masse bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung auf einem Filter mit Wasser gewaschen; der Rückstand, ein Gemenge von thiophensulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub, wird in Wasser suspendirt und das Zinksalz vermittelt einer Sodalösung in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz umgesetzt. Das Natronsalz wurde dann vom überschüssigen Zinkstaub und Zinkcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeeengt, nach dem Erkalten mit Salzsäure die Sulfinsäure ausgefällt und mit Aether extrahirt. Die freie Sulfinsäure stellte nach dem Verdampfen des Aethers ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches stark saure Reaktion zeigte und im Vacuum über Schwefelsäure zu schönen Nadeln erstarrte. Die Säure aus irgend einer Flüssigkeit umzukrystallisiren gelang mir bis jetzt nicht, überhaupt zeichnet sich dieselbe durch eine grosse Unbeständigkeit aus. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die Indophenreaktion giebt die Säure in prachtvoller Weise. Die Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 67° .

Die Ausbeute an freier Sulfinsäure war ziemlich gering. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2H$
S	43.17	43.24 pCt.

Derivate der Thiophensulfinsäure.

Silbersalz, $C_4H_3S---SO_2Ag$.

Die freie, krystallinische Sulfinsäure wurde mit Ammoniak neutralisirt und hierauf eine concentrirte Silbernitratlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Silbersalzes zugegeben.

Das so gewonnene Salz stellt nach dem Trocknen einen schönen, weissen, krystallinischen Körper dar.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2Ag$
Ag	42.24	42.35 pCt.

Baryumsalz, $C_4H_3S---SO_2 \xrightarrow{Ba} Ba + 2H_2O$.

Das Barytsalz wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der in Wasser gelösten Sulfinsäure mit Baryumcarbonat gewonnen. In reinem Zustande bildet das Salz einen schönen, weissen, blättrig krystallinischen Körper, der in Wasser leicht löslich ist.

Gefunden		Berechnet
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	7.6	7.7 pCt.
Ba	31.67	31.78 » (Im wasserfreien Salz.)

Zinksalz, $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das rohe Salz wurde auf die bereits bei der Darstellung der Sulfinssäure beschriebene Weise gewonnen. Isolirt wurde dasselbe in der Art, dass das Gemisch von thiophensulfin-saurem Zink und überschüssigem Zinkstaub nach der Entfernung von Chlorzink mit siedendem Wasser ausgezogen wurde. Nachdem der wässrige Auszug auf dem Wasserbade genügend eingeeengt war, krystallisirte das Salz in schönen, weissen Blättchen; dasselbe ist in Wasser ziemlich löslich.

Gefunden		Berechnet
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$.
H ₂ O	12.94	13.07 pCt.
Zn	17.93	18.10 » (Im wasserfreien Salz.)

Wie alle bisher bekannten Thiophenderivate zeigen auch die hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Benzol-abkömmlingen. Aber sie sind dadurch charakterisirt, dass sie, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, die tief blaue Farbe der Indophenol-lösung annehmen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

203. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem habe ich, gestützt auf die von mir gefundene Bildung der Nitrosophenole aus Chinonen und Hydroxylamin, auf die Möglichkeit hingewiesen¹⁾, dass die Constitution derselben nicht wie bisher üblich anzunehmen sei, sondern dass die Nitrosophenole als Chinon-oxime aufgefasst werden müssten. Für zwei »Nitrosophenole«, nämlich für das β -Nitroso- α -naphtol und für das α -Nitroso- β -naphtol, bin ich nun heute in der Lage, entscheidende Argumente zu erbringen, wonach diese Körper sicher als Oximidverbindungen anzusehen sind.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 215.

Bezüglich der ersteren Verbindung habe ich schon in der letzten Mittheilung gezeigt, dass sich dieselbe aus β -Naphtochinon erhalten lässt. Ferner hatte sich ergeben, dass das Nitrosonaphtol beim Erhitzen mit Hydroxylamin im zugeschmolzenen Rohr unter Aufnahme einer zweiten Isonitrosogruppe und Wasserabspaltung in einen Körper $C_{10}H_6N_2O$ über-

geht. Dieser Verbindung habe ich die Constitutionsformel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} O$

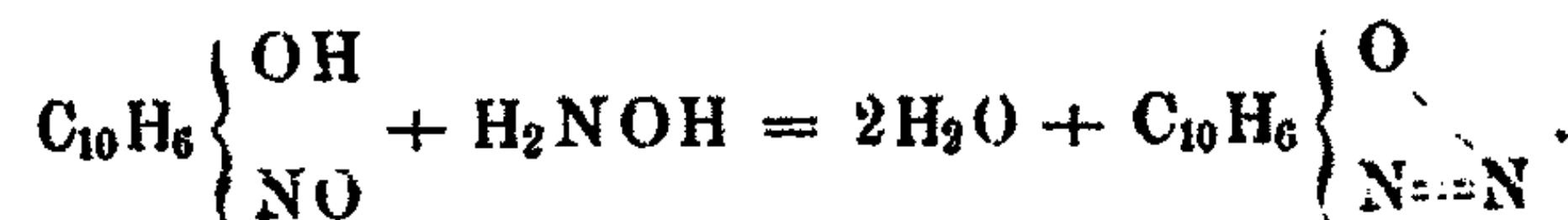
gegeben. Dieselbe ist unter der Annahme abgeleitet, dass das Nitrosonaphtol seiner Bildung aus Naphtochinon gemäss ein Naphtochinon-

oxim $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \diagdown NOH \end{matrix}$ sei. Man könnte nun aber auch annehmen, bei

der Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtochinon finde eine Umlagerung statt und die resultirende Substanz habe die bisher ange-

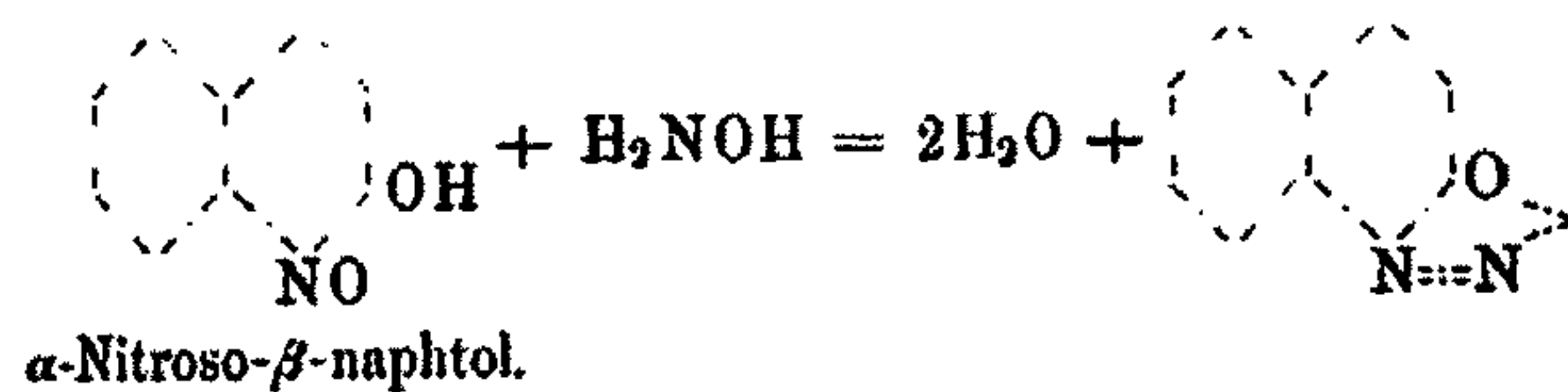
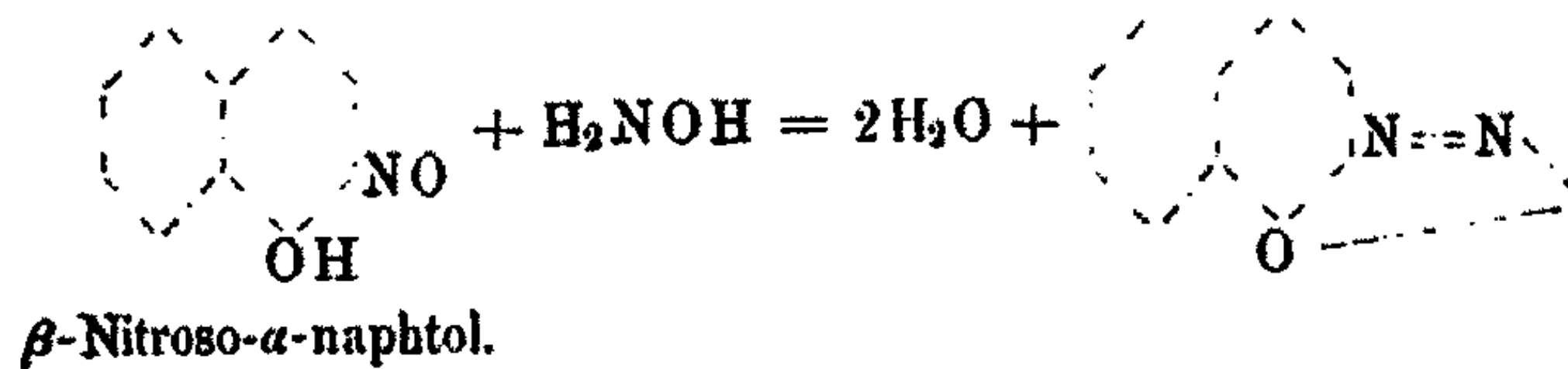
nommene Constitution $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown NO \end{matrix}$. Unter Annahme dieser Formel

müsste man sich die Bildung des Anhydrids $C_{10}H_6N_2O$ so erklären, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzt wird und dann eine Wasserabspaltung erfolgt:

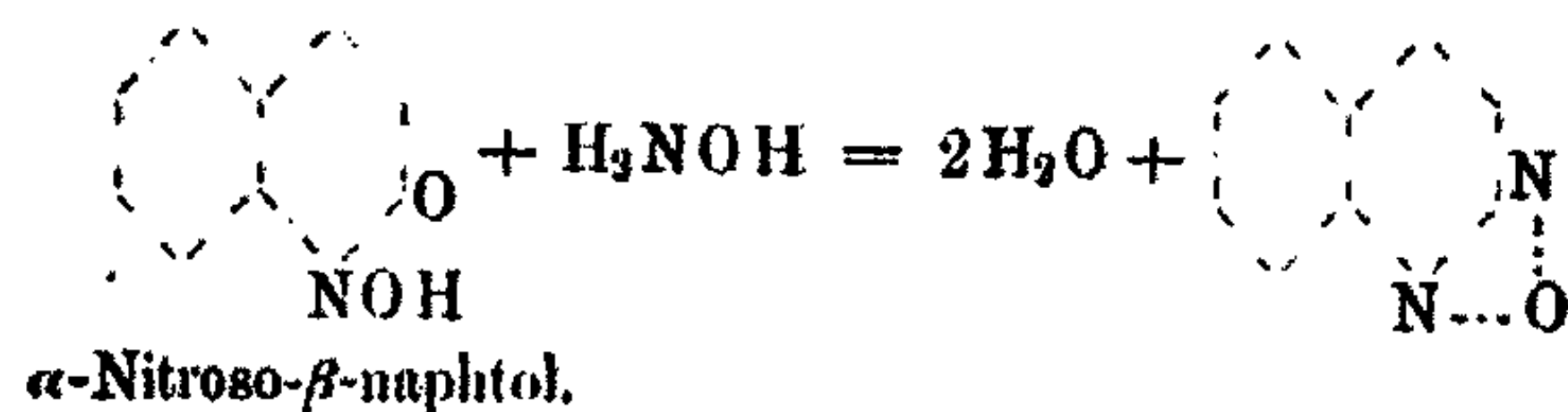
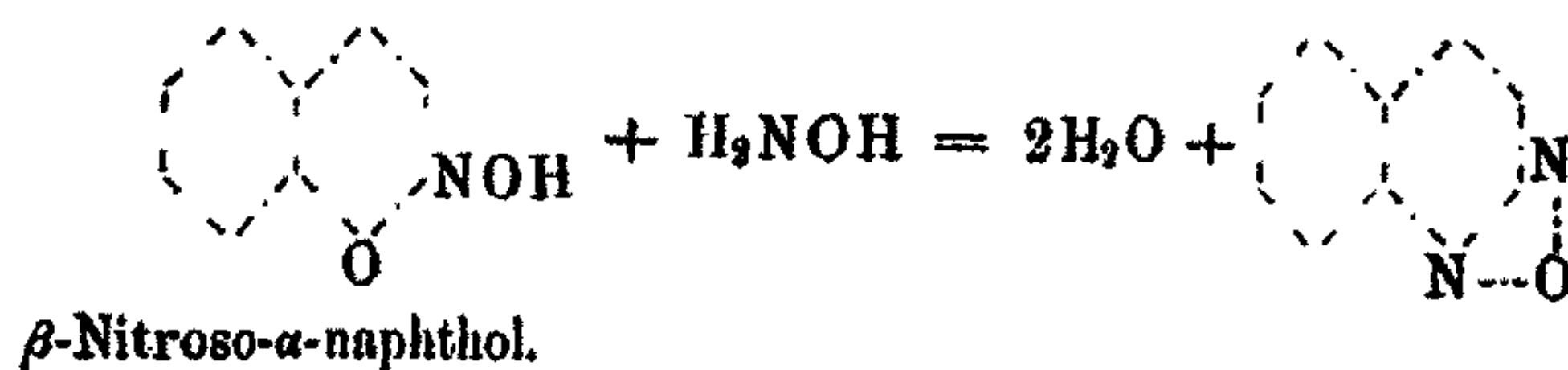


Um die Frage nach der Constitution des β -Nitroso- α -naphthols zu lösen, habe ich nun eines seiner Isomeren, das α -Nitroso- β -naphthol, der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen. Es war auch hier die Entstehung eines Körpers $C_{10}H_6N_2O$ zu erwarten. Je nachdem aber den Nitrosonaphtolen die bisherigen Formeln zukommen, oder aber dieselben als Chinonoxime aufzufassen sind, musste die entstehende Substanz mit dem früher beschriebenen Anhydrid isomer oder identisch sein. Dies geht aus den folgenden schematischen Darstellungen der Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphtole hervor:

I. Unter Annahme der alten Formeln der Nitrosonaphtole:



II. Unter Annahme der neuen Formeln der Nitrosonaphtole:



Wie man sieht, müssten im ersten Falle isomere, im zweiten identische Körper erhalten werden.

Es handelte sich also darum, nachzuweisen, ob das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf α -Nitroso- β -naphthol isomer oder identisch ist mit dem früher beschriebenen Anhydrid. Bevor ich aber die in dieser Richtung angestellten Versuche beschreibe, möchte ich noch bezüglich des Anhydrids nachtragen, dass ich dasselbe bei Darstellung einer grösseren Quantität durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin und Behandlung mit Thierkohle in vollkommen farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 77°C . erhalten habe.

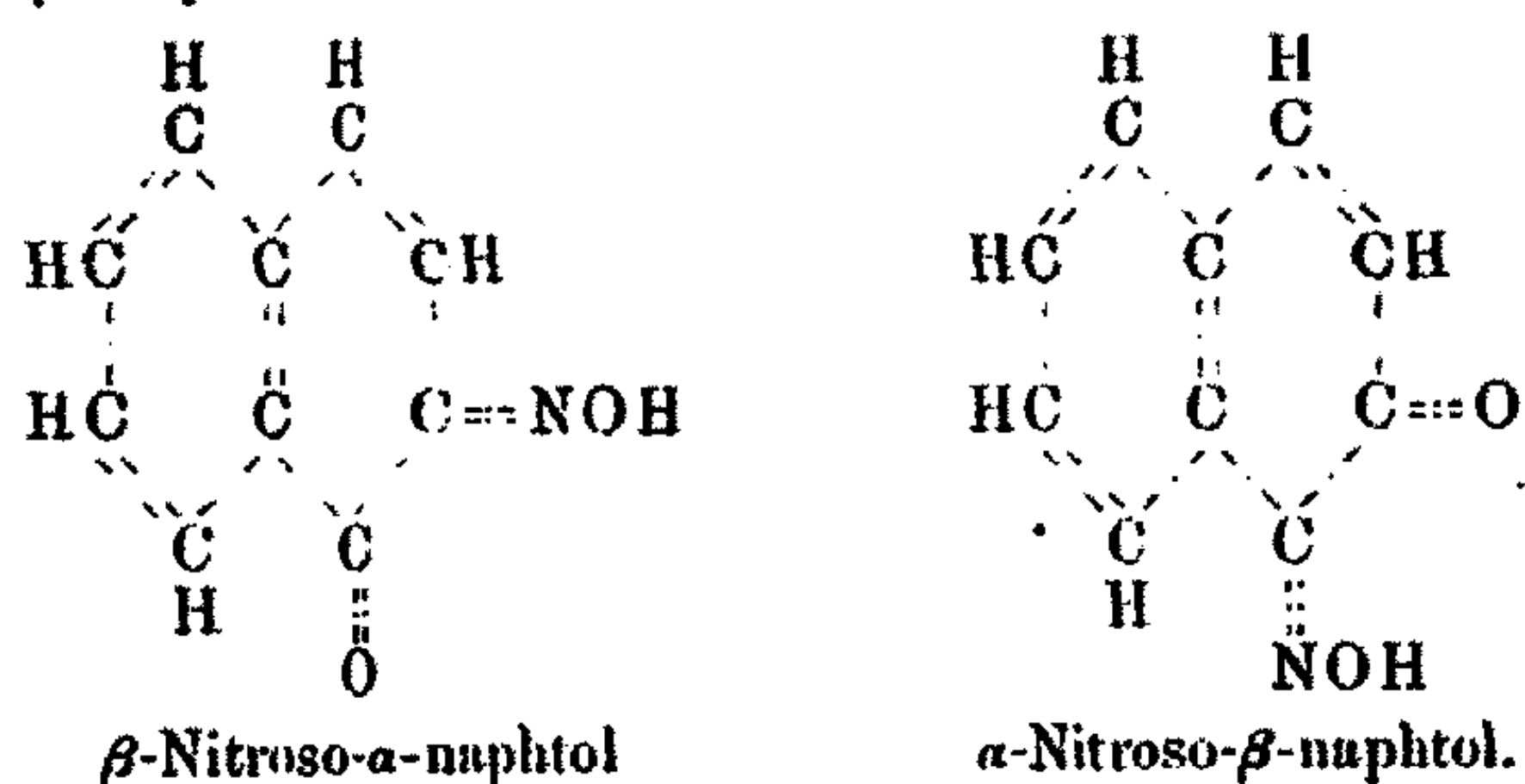
Das zu meinen Versuchen verwendete α -Nitroso- β -naphthol habe ich aus β -Naphthol und Amylnitrit in der Weise dargestellt, welche Walker ¹⁾ für die Bereitung des Nitrosophenols angiebt. Hierbei entstand in reichlicher Ausbeute das schön grüne Natronsalz des Nitrosonaphtols, das in viel Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde. Auf diese Weise wurden grosse Quantitäten von rein gelbem Nitrosonaphtol erhalten. Je 2 g des Präparates wurden in 20 ccm Weingeist gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure und 2 g salzsaurem Hydroxylamin in Röhren eingeschmolzen und diese einige Stunden lang auf 150°C . erhitzt. Der Röhreninhalt wurde sodann in Wasser gegossen, wobei sich ein dunkel gefärbtes Pulver abschied. Dieses wurde mit Ligroin extrahirt, die gelb gefärbte Lösung bis zur vollständigen Entfärbung mit Thierkohle gekocht und sodann etwas eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich lange, farblose Nadeln in Büscheln ab. Dieselben glichen in ihrem Aussehen ganz dem Anhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ und zeigten auch nahezu denselben Schmelzpunkt, nämlich 78°C . Die Analyse bewies die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
C	70.87	70.59 pCt.
H	4.06	3.53 »
N	16.19	16.47 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 399.

In ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln glich die Substanz vollständig dem Anhydrid. Alle Eigenschaften des Körpers deuteten darauf hin, dass er identisch mit demselben sei. Der endgültige Beweis dafür wurde durch die krystallographische Untersuchung der aus beiden Nitrosonaphtolen dargestellten Verbindungen geliefert, welche zu übernehmen Hr. Dr. Treadwell die grosse Freundlichkeit hatte. Nach seiner Mittheilung stellten beide Präparate monosymmetrische Nadeln von ganz gleichem Habitus vor. Sie zeigten eine schiefe Auslöschung von 42–44°. Weitere Messungen waren, da gut ausgebildete Flächen fehlten, nicht möglich.

Nachdem es sich nun gezeigt hat, dass das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphtole ein und dieselbe Verbindung ist, muss man nach der oben gebrachten Ableitung die bisherigen Constitutionsformeln der beiden Körper verlassen und dieselben als β -Naphtochinonoxime auffassen:



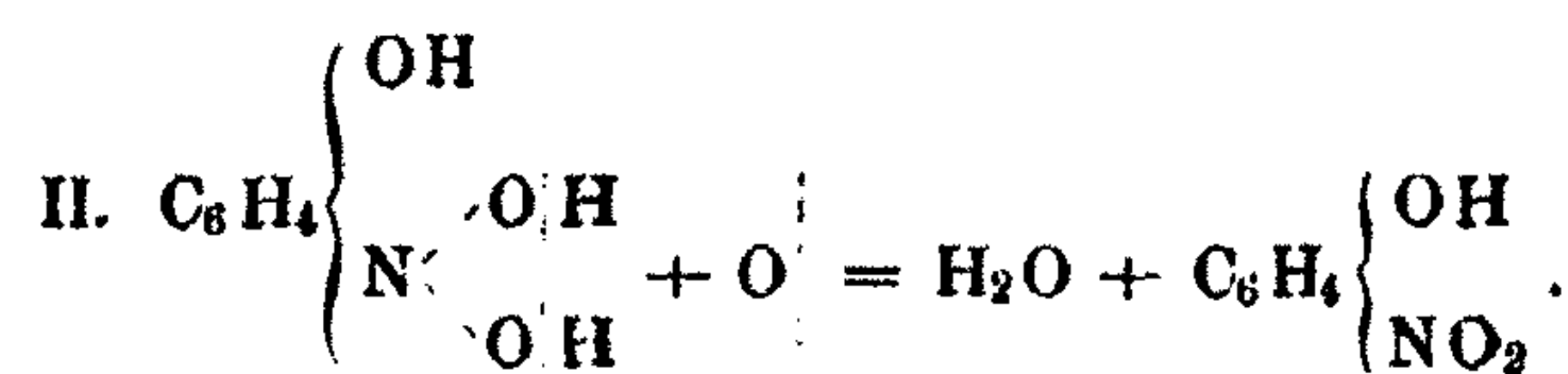
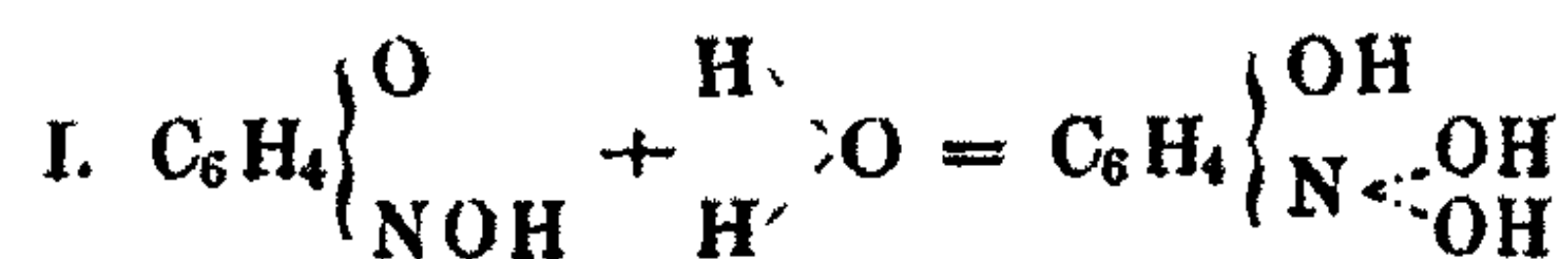
Die erstere der beiden Verbindungen könnte man nun als β -Naphtochinon- β -oxim, die zweite als β -Naphtochinon- α -oxim bezeichnen. An Stelle dieser zwar sehr deutlichen, aber doch etwas schleppenden Namen liesse sich noch eine andere Bezeichnungsweise einführen. Bekanntlich nennt Liebermann ¹⁾ die Gruppe $C_{14}H_{10}O$ Anthron. In analoger Weise könnte man den Complex $C_{10}H_8O$ Naphton nennen und hierbei je nach der Stellung des Sauerstoffs α - und β -Naphton unterscheiden. Die Körper $C_{10}H_6$ $\left. \begin{matrix} O \\ NOH \end{matrix} \right\}$ leiten sich von diesen Naphtonen ab durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch die Isonitrosogruppe, und daher wäre das β -Nitroso- α -naphtol als β -Isonitroso- α -naphton, das α -Nitroso- β -naphtol als α -Isonitroso- β -naphton zu bezeichnen.

Mit den neuen Constitutionsformeln der Nitrosonaphtole harmonirt noch eine kürzlich von mir gemachte Beobachtung, dass nämlich die beiden Nitrosonaphtole beim Kochen mit starker Salzsäure Hydroxylamin abspalten, wie dies bei den meisten Isonitrosokörpern der Fall ist.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1587.

Nachdem die Constitution der vom β -Naphthochinon derivirenden Nitrosnaphtole festgestellt ist, gewinnt die Anschauung, dass auch die übrigen Nitrosophenole Oximidokörper sind, grosse Wahrscheinlichkeit. Doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, für das Nitrosophenol selbst einen direkten Beweis zu erbringen. Ich arbeite in dieser Richtung fort.

Noch möchte ich bemerken, dass es auf den ersten Blick schwer erscheint, unter Annahme der neuen Constitutionsformeln die Oxydation der Nitrosophenole zu Nitrophenolen zu erklären. Diese Schwierigkeit entfällt aber, wenn man sich diese Oxydation in 2 Phasen verlaufend denkt, wie es Ceresole¹⁾ bei dem Uebergang der Violursäure in Dilitursäure annimmt. Ich gebe hier als Beispiel die Oxydation des Nitrosophenols zu *p*-Nitrophenol:



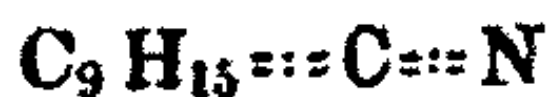
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

204. E. Nägeli: Ueber das Camphoroxim.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des Camphoroxims beschrieben und später³⁾ diejenigen eines interessanten Derivates desselben, das ich mit Anhydrid bezeichnete.

Der Zusammenhang dieser Körper unter einander, sowie mit dem Campher wird durch die Formeln:



(Anhydrid des Camphoroxims)

ausgedrückt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1135.

²⁾ Diese Berichte XVI, 494.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2981.

Das Anhydrid entsteht aus dem Oxim durch Einwirkung von Säurechloriden, und zwar ist es gleichgültig, ob man Acetyl- oder Butyrylchlorid benutzt.

Um die Struktur des Anhydrids $C_{10}H_{15}N$ wenn möglich aufzuklären, versuchte ich dasselbe zu verseifen. Beim Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure während 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 170° wurde dasselbe gar nicht verändert; desgleichen beobachtete ich keine Einwirkung beim Kochen mit wässerigem Kali, dagegen gelang sie mit alkoholischem Kali.

Das Anhydrid wurde mit alkoholischem Kali 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; dann Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestillirt; beim Erkalten schieden sich glänzende Blättchen aus; dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat dampfte ich etwas ein, säuerte mit Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb wenig einer öligen Flüssigkeit von starkem Geruche, die sich als stickstofffrei erwies und unlöslich in Alkalien ist. Dieselbe lässt sich unter theilweiser Zersetzung destilliren, zeigt jedoch keinen constanten Siedepunkt; das Thermometer steigt fortwährend von 220 bis 265° , bei welcher Temperatur dann vollständige Zersetzung eintritt. Da ich nur sehr kleine Mengen dieser Flüssigkeit erhielt, konnte ich dieselbe nicht näher untersuchen.

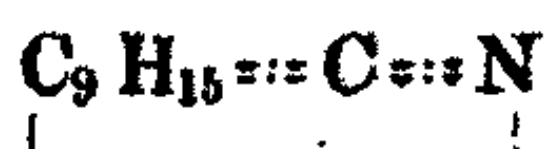
Die, wie oben angegeben, erhaltenen Blättchen, krystallisirte ich aus sehr verdünntem heissem Weingeist um und unterwarf sie der Analyse. Nach den erhaltenen Resultaten ist dieser Körper dem Camphoroxim von der Formel $C_{10}H_{16}NOH$ isomer und ich will ihn deshalb Isocamphoroxim nennen.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gefunden
C	71.85	72.02 pCt.
H	10.17	10.56 >
N	8.38	8.49 >

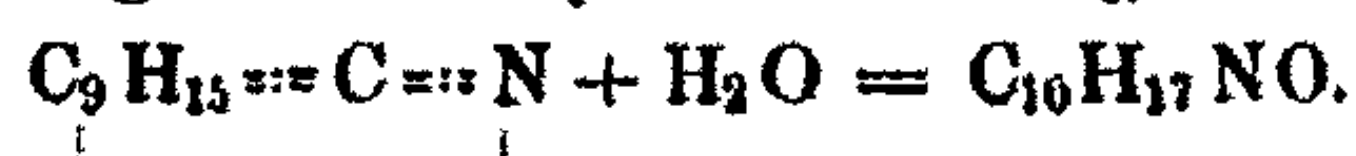
Das Isocamphoroxim bildet glänzende Blättchen, die in concentrirten Säuren löslich sind, durch Alkalien jedoch wieder abgeschieden werden. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in heissem Wasser; es schmilzt bei 125° (Camphoroxim bei 115°) und lässt sich nur in kleinen Proben unzersetzt destilliren. Während Camphoroxim leicht Aether bildet, erhielt ich beim Behandeln von Isocamphoroxim mit Natriumalkoholat und Jodmethyl das Ausgangsmaterial unverändert zurück; ferner ist das Isocamphoroxim im Gegensatz zum Camphoroxim, das intensiv riecht, vollständig geruchlos.

Dem Camphoroxim kommt nach allen über Isonitrosokörper bekannten Thatsachen die Formel $C_9H_{16}:::C:::N---OH$ zu; da das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ beim Verseifen keine Säure lieferte, so kann ihm

nicht die Formel eines Nitrils, $C_9H_{15}---CN$, zugeschrieben werden, sondern etwa die folgende:



Die Entstehung des Isocamphoroxims erfolgt nach der Gleichung:



Seine Constitution kann hiernach etwa einer der Formeln:



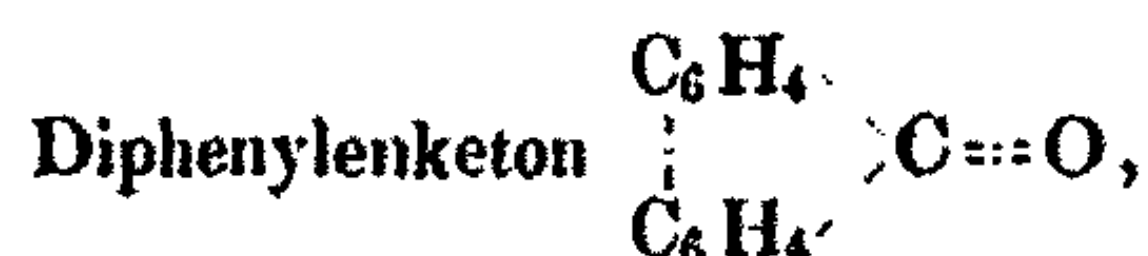
entsprechen¹⁾.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

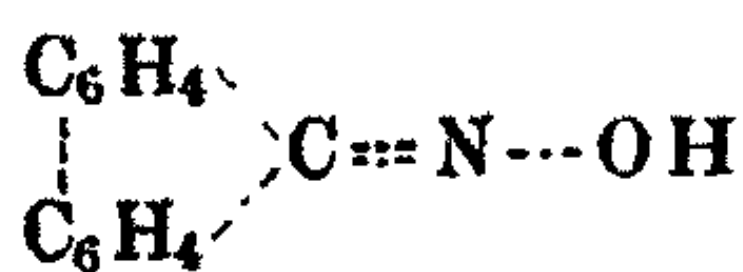
205. E. Spiegler: Zur Kenntniss der Euxanthongruppe.

(Eingegangen am 7. April.)

Nachdem zahlreiche, im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche bewiesen haben, dass Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone einwirkt, Körper vom Typus des Aethylenoxyds aber intact lässt, sind mehrfach Constitutionsfragen (Amylenoxyd, Oxocetenol, Campher etc.) mit Hilfe dieses Reagens entschieden worden, und steht zu hoffen, dass solches allgemein möglich sei. Auch die folgenden Versuche geben dieser Ansicht neue Stützen.



in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, liefert ein gut krystallisirtes, bei 192° schmelzendes Acetoxim von der erwarteten Formel



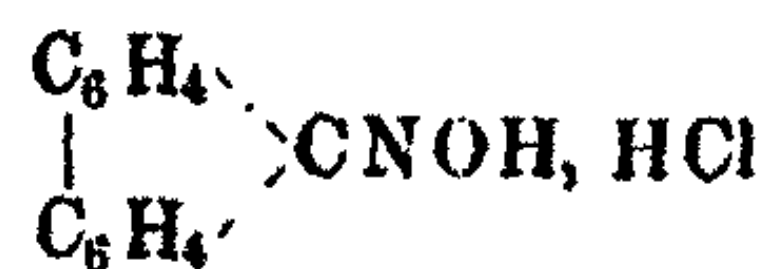
dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	7.17	7.42 pCt.

¹⁾ Hr. Nägeli ist leider durch seinen Weggang von Zürich verhindert, die höchst merkwürdige, den Nitrilen nicht ähnliche Verbindung $(C_9H_{15})=CN$ weiter zu untersuchen, welche bisher ohne Analogie zu sein scheint. Ich beabsichtige dieselbe näher zu studiren, da dieselbe nicht nur für die Oxime, sondern auch für die Frage nach der Constitution des Camphers ein bedeutendes Interesse beansprucht.

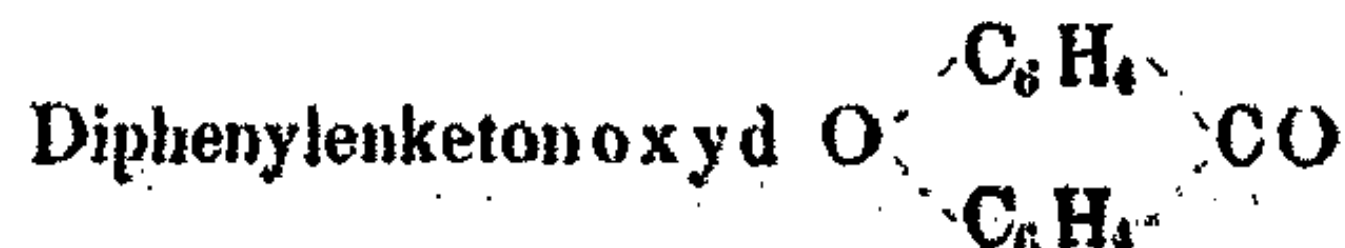
V. Meyer.

Ein salzsaures Salz dieser Verbindung, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung bereitet, bildet einen gelben Niederschlag von der Formel:



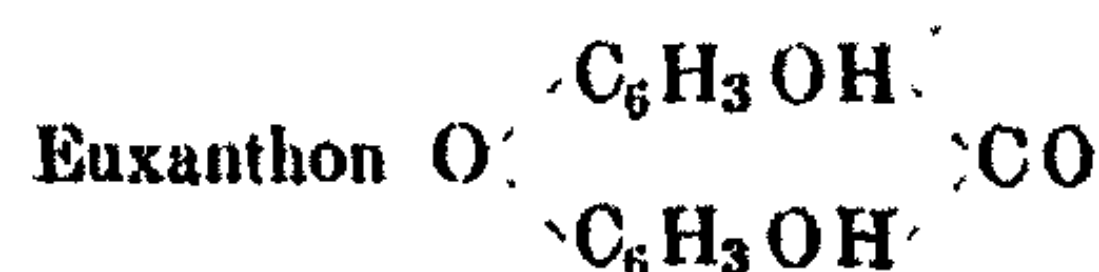
	Berechnet	Gefunden
Cl	15.33	15.14 pCt.

Wenn nun somit Diphenylenketon in glatter Weise auf Hydroxylamin reagirte, so verhält sich auffallender Weise das sogenannte



total anders. Gleichviel ob es mit freiem oder mit salzsaurem Hydroxylamin, bei niederer oder bei hoher Temperatur (ich ging bis 180°) behandelt wurde — unter keinen Umständen fand auch nur die geringste Einwirkung statt.

Ganz das gleiche gilt vom



welches ja das Substitutionsprodukt des Diphenylenketonoxyds ist. Dasselbe ist durchaus unfähig, sich mit Hydroxylamin zu verbinden.

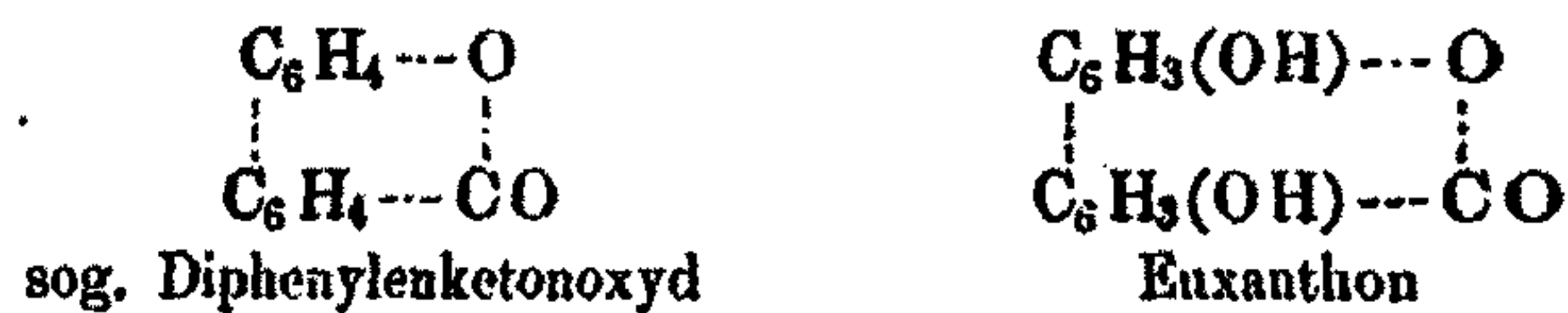
Zu einem entsprechenden Resultate kam ich bei

Anwendung von Phenylhydrazin,

welches ja nach Emil Fischer ebenso wie Hydroxylamin wirkt. Euxanthon und das sog. Diphenylenketonoxyd reagiren nicht mit Phenylhydrazin.

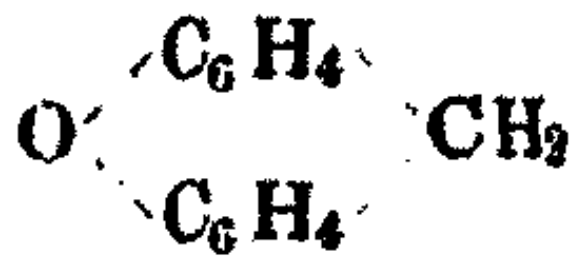
Diese Resultate stehen, wenn man die bisher üblichen Constitutionformeln des Euxanthon und Diphenylenketonoxyds beibehalten wollte, in vollkommenem Widerspruche mit allem, was bisher über die Hydroxylaminreaction festgestellt ist.

Die Ketonnatur dieser beiden Körper wird hierdurch in hohem Maasse zweifelhaft und der Gedanke drängt sich auf, dass dieselben Lactone von der Constitution

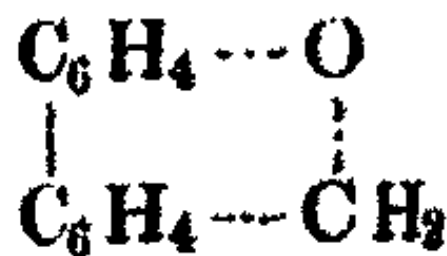


sein, oder aber dass sie eine andere, jedenfalls nicht ketonartige Structur besitzen. Die eben angeführten Lactonformeln direct zu

stützen, ist mir freilich nicht gelungen; ich vermochte die Körper nicht auf das Diphenyl zurückzuführen. Andererseits kann indessen die Existenz des Diphenylenmethanoxyds



nicht als Argument gegen die Lactonformel angeführt werden, da dieser Körper ebenso gut die Structur

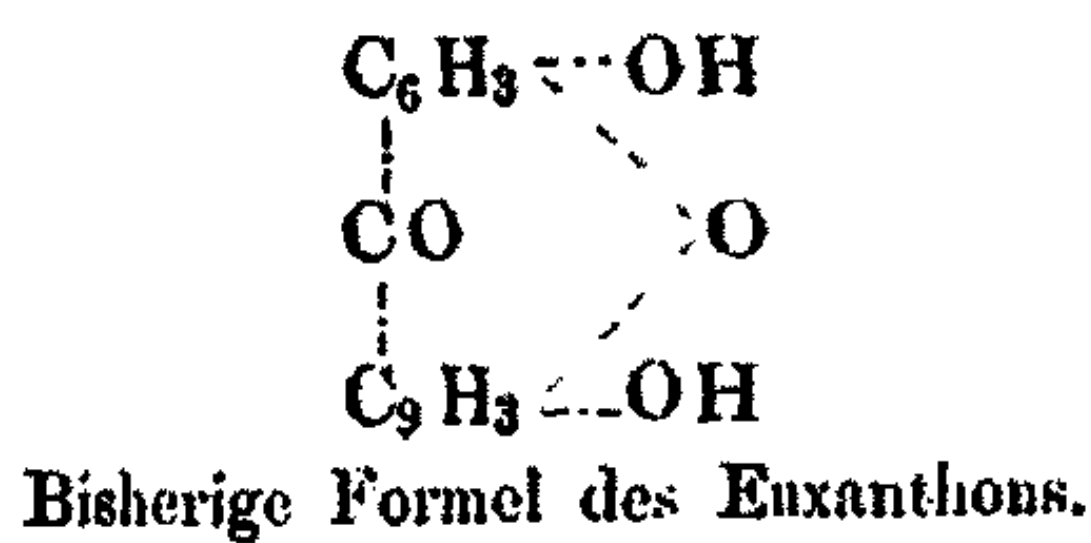
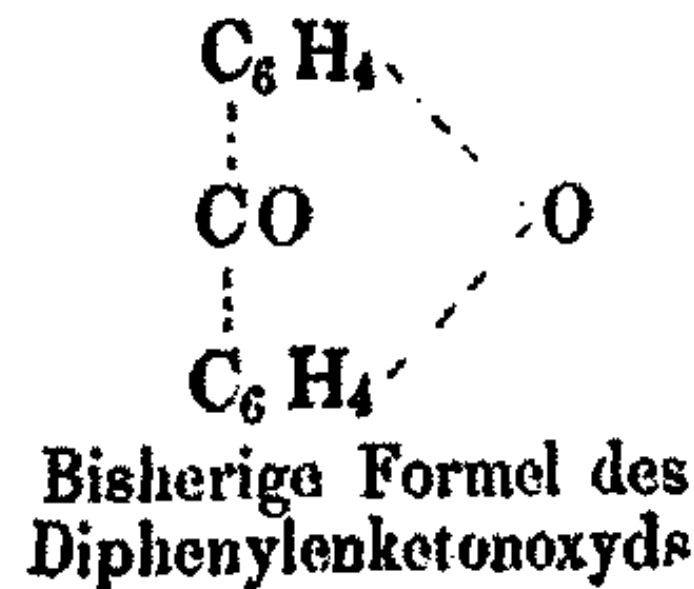
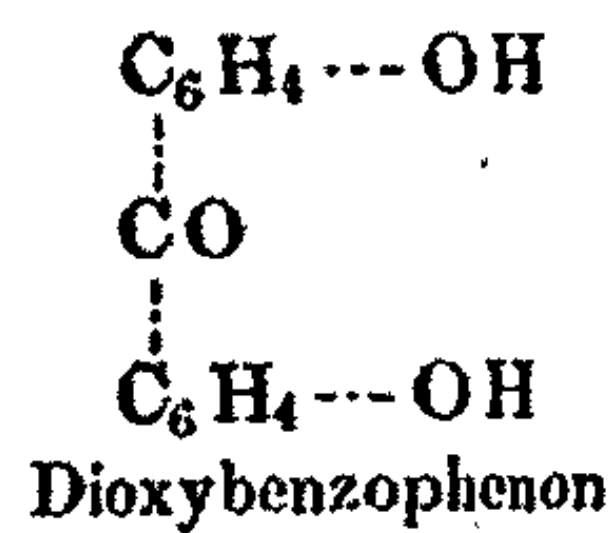


haben kann.

Um nun dem Einwande zu begegnen, dass die Gegenwart des nicht ketonartig gebundenen Sauerstoffs etwa die Einwirkung des Hydroxylamins verhindere, habe ich die Einwirkung der Base auf das

Dioxybenzophenon

studirt, da dessen Constitution mit denjenigen, welche zur Zeit dem sogenannten Diphenylenketonoxyd und dem Euxanthon zugeschrieben werden, die grösste Aehnlichkeit besitzt:



Wirkte der Sauerstoff des Diphenylenketonoxyds und Euxanthons hindernd, so hätte auch Dioxybenzophenon nicht mit Hydroxylamin reagiren können.

Paradioxybenzophenon verbindet sich indessen, wie ich fand, bei längerem Erwärmen leicht mit Hydroxylamin zu dem Acetoxim:



einem zähen, langsam krystallinisch erstarrenden Oel, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	6.11	6.35 pCt.

Ein anderer Einwand — dass nämlich das hohe Molekulargewicht der beiden Körper die Einwirkung des Hydroxylamins verhindere, war zwar schon durch den eben beschriebenen Versuch beseitigt, wird aber vollends durch die zu diesem Zwecke von mir studirte Reaktion des Hydroxylamins auf

Naphtylphenylketon

widerlegt. Dasselbe — dargestellt nach Merz aus Chlorbenzoyl, Naphtalin und etwas Zink — verbindet sich, in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin gekocht, leicht mit diesem zu



welches ein gelbes Oel bildet.

	Berechnet	Gefunden
C	82.59	82.30 pCt.
H	5.26	5.09 »

Nach diesen Ergebnissen scheint es mir schwierig, die bisherige Auffassung von der Constitution der Euxanthonkörper noch ferner aufrecht zu erhalten ¹⁾.

Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer.

206. E. Spiegler: Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims.

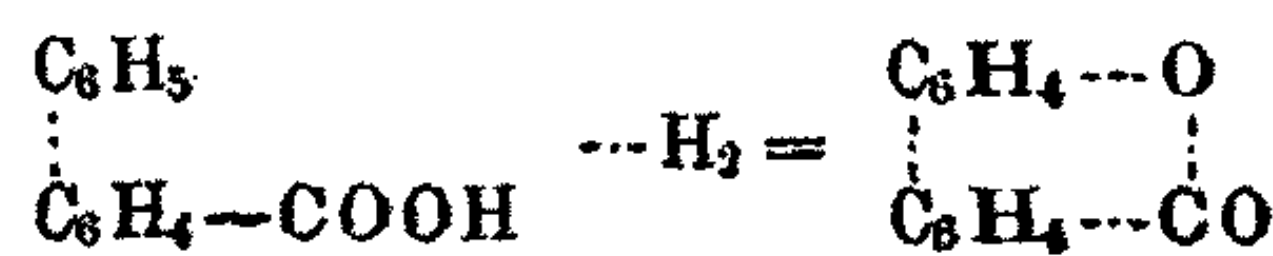
(Eingegangen am 7. April.)

Da bisher noch kein Acetoxim der aromatischen Reihe in seinen Derivaten studirt ist, so habe ich das erste Glied derselben, das Diphenylacetoxim durch Darstellung einiger seiner Abkömmlinge näher charakterisirt.

Der



¹⁾ Dass die Körper der Euxanthongruppe Diphenylderivate sind, dafür scheint mir eine, sonst unverständliche Synthese der Muttersubstanz, des sogenannten Diphenylketonoxyds, zu sprechen. R. Richter (Journ. pr. Chem. 1883, Bd. 28, p. 278) erhielt dasselbe aus dem Natronsalz der Ortho-Diphenylcarbonsäure und Phosphoroxychlorid. Diese Reaktion kann man folgendermaassen auffassen:

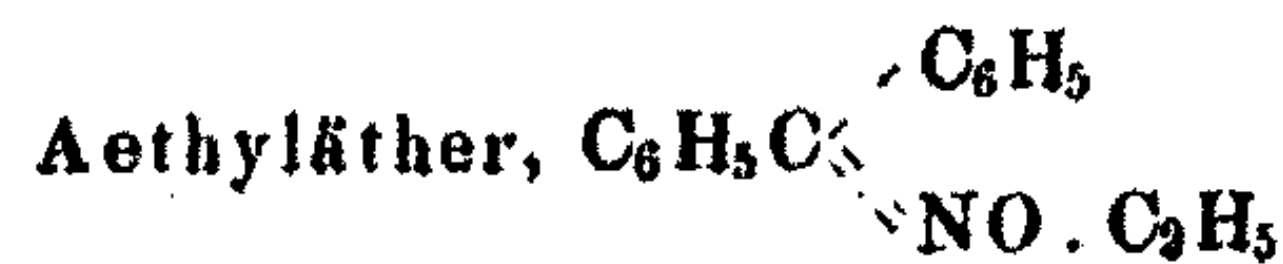


Victor Meyer.

durch Einwirkung von Jodmethyl in Natriumalkoholat auf das Acetoxim erhalten, bildet blaugelbe Krystalle vom Schmp. 92°.

	Berechnet	Gefunden
N	6.63	6.44 pCt.

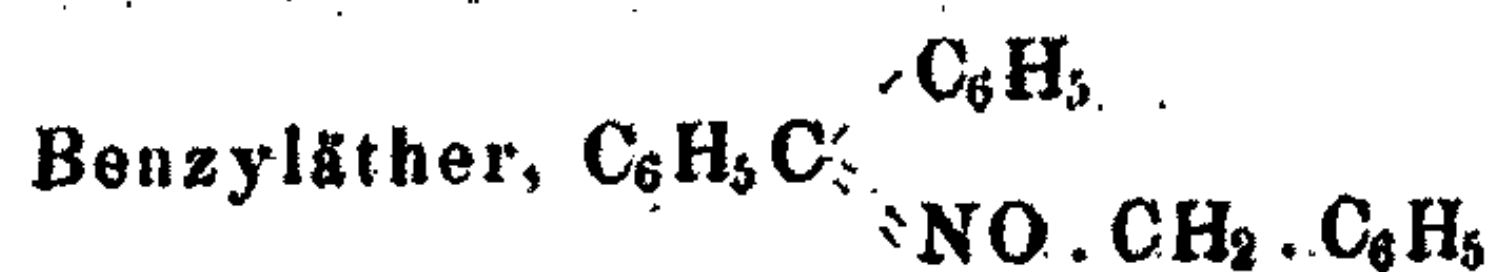
Der



in analoger Weise dargestellt, ist ein Oel, das unter theilweiser Zersetzung zwischen 276 und 279° siedet.

	Berechnet	Gefunden
N	6.22	6.43 pCt.

Der



bildet weisse Krystalle vom Schmp. 55—56°.

	Berechnet	Gefunden
N	4.87	5.13 pCt.

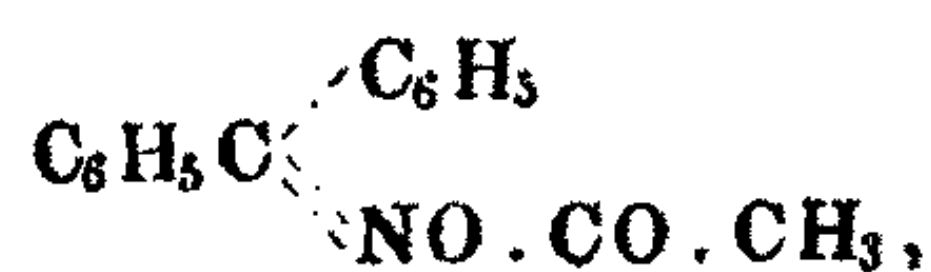
Acetyläther.

Während einige Aldoxime und das Campheroxim von Nägeli bei Einwirkung von Chloracetyl nur Wasser verlieren und in Nitrile oder deren Isomere übergehen, giebt nach Westenberger das Terephthalaldoxim auffallender Weise einen Acetyläther. Es schien daher von Interesse das Verhalten des Diphenylacetoxims gegen Chloracetyl kennen zu lernen. Der Versuch ergab, dass es sich den Acetoximen der Fettreihe analog verhält, d. h. einen Acetyläther liefert. Der Letztere, aus Diphenylacetoxim und Chloracetyl auf dem Wasserbade erhalten, durch Waschen mit Wasser und Natronlauge gereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt, bildet weisse Krystalle, die bei 55° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	5.85	5.65 pCt.

Die Stickstoffbestimmung entscheidet vollkommen für die Formel:

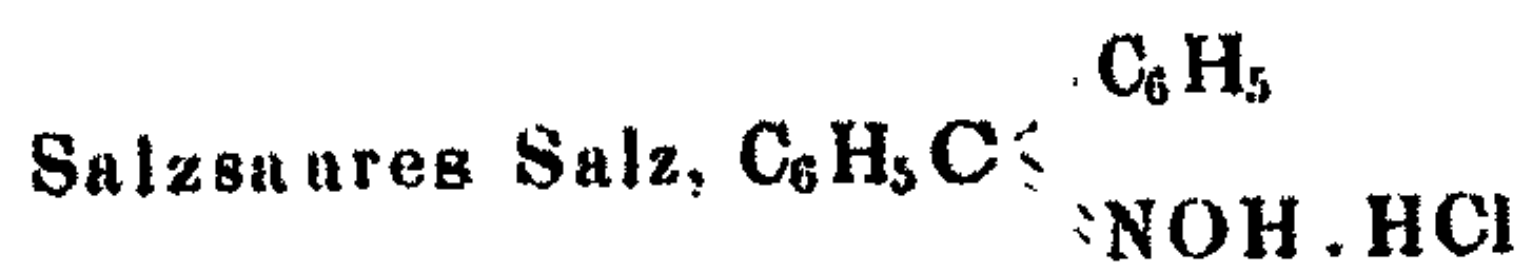


denn ein Anhydrid



würde 7.82 pCt. Stickstoff enthalten.

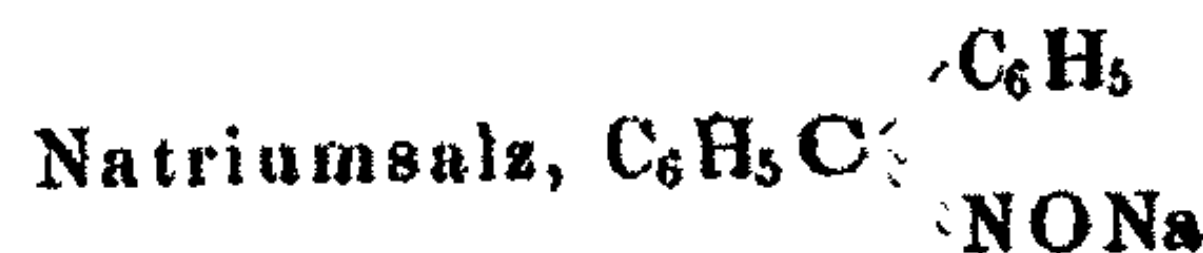
Dass das Diphenylacetoxim auch der Salzbildung, und zwar in doppeltem Sinne fähig ist, ist schon durch die Thatsache erwiesen, dass es sich sowohl in Säuren, als in Alkalien löst. Ich habe das salzsaure Salz und das Natriumsalz rein dargestellt.



wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Acetoxims und bildet ein weisses Pulver, dessen Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.20	14.80 pCt.

Das



aus Diphenylacetoxim, das in Aether gelöst wurde und einer entsprechenden Menge Natriumalkoholat erhalten, bildet ein krystallinisches Pulver, das durch Waschen mit wasserfreiem Aether rein erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
Na	10.50	10.16 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

207. M. Ceresole: Ueber Benzoylacetone und Isonitrosobenzoylacetone.

(Eingegangen am 7. April.)

Das neulich von E. Fischer erhaltene Benzoylacetone:

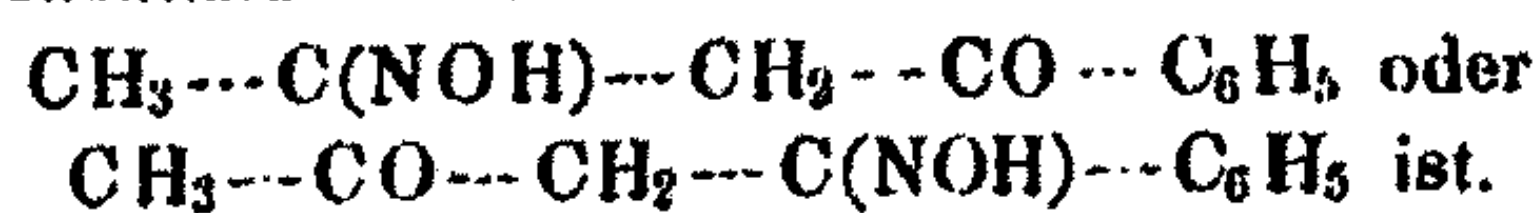


ladet in mancher Richtung zu Versuchen ein, von denen ich mit gütiger Zustimmung des Herrn Prof. Fischer einige ausgeführt habe, welche mehr zu der Arbeitsrichtung des hiesigen Laboratoriums gehören.

Hydroxylamin und Benzoylacetone.

Benzoylacetone wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin 3 bis 4 Stunden erhitzt, sodann der meiste Alkohol abgedampft, durch Wasserzusatz die gebildete Verbindung gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Sie bildet weisse glänzende mit Wasserdampf flüchtige

Schuppen, welche bei 65.5°—66° schmelzen und einen scharfen Geschmack, sowie einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch besitzen. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, leicht aber in Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol, schwerer in Ligroin und leicht in Schwefelkohlenstoff unter lebhaftem Rotiren. Entgegen der gehegten Erwartung zeigte die Stickstoffbestimmung, dass dieser Körper nicht das Dioximidderivat des Benzoylacetons, sondern eins der beiden möglichen Monoximidderivate:



0.1517 g Substanz lieferten nämlich 10.2 cem feuchten Stickstoff bei 14° und 712.1 mm, gleich einem Gehalt an Stickstoff von 7.60 pCt., während Monoximidobenzoylacetou 7.91 pCt. enthält und das Dioximidoprodukt 14.58 pCt. enthalten würde.

Im Gegensatz zu den bis dahin bekannten Verbindungen, welche eine C=NOH-Gruppe enthalten, selbst zu Paul's ganz analog constituirtem Monoximidoacetophenonacetou¹⁾, löst sich Monoximidobenzoylacetou weder in Säuren noch in Alkalien, selbst concentrirten, auf. Was seine Constitution anbelangt, so konnte sie durch die Formel: $\text{CH}_3\text{---C(NOH)---CH}_2\text{---CO---C}_6\text{H}_5$ oder durch die andere: $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---C(NOH)---C}_6\text{H}_5$, ausgedrückt werden, und sollte eine Spaltung des Körpers durch Alkalien zwischen beiden zu entscheiden gestatten: entstand Benzoësäure und Acetoxim, so war erstere die richtige; bildete sich hingegen Essigsäure und Methylphenylacetoxim, $\text{CH}_3\text{---C(NOH)---C}_6\text{H}_5$, so war es die letztere. Ich konnte indessen eine glatte Spaltung nicht erzielen. Benzoësäure wird sicher nicht gebildet, dagegen konnte ich Essigsäure nachweisen.

Versuche, die sodann ausgeführt wurden, um auch die zweite Carbonylgruppe des Benzoylacetons mit Hydroxylamin in Reaction zu bringen, blieben, so sehr sie auch abgeändert wurden, erfolglos. Es findet dies sein Analogon in dem Umstande, dass es auch Paul unmöglich war, in sein ähnlich constituirtes Acetophenonacetou mehr als einen Hydroxylaminrest einzuführen. Es ist dies eine ziemlich auffällige Erscheinung, um so mehr, als doch andere Diketone, wie Phenantrenchinon, Benzil, β -Naphtochinon und Kekulé's Dioxymeinsäure mit zwei Molekülen Hydroxylamin reagiren, und könnte man fast geneigt sein, aus diesen Thatsachen zu schliessen, dass bei Diketonen beide Carbonyle von Hydroxylamin nur dann angegriffen werden, wenn sie sich, wie es gerade bei letzteren Verbindungen der Fall ist, nebeneinander befinden. Dieser Ansicht wird durch das Verhalten des Antrachinons und des Benzochinons noch eine weitere

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2868.

Stütze gegeben, indem diese Körper bekanntlich nach Goldschmidt's und Challand's Versuchen bloss mit einem Molekül Hydroxylamin in Wechselwirkung treten.

Auffällig ist dieses Verhalten des Benzoylacetons zu Hydroxylamin noch besonders, wenn man bedenkt, dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Orthonitrobenzoylacetone die beiden Carbonyle der letzteren sich an der Reaktion beteiligen.¹⁾ Es ist möglich, dass es die Einführung der Nitrogruppe sei, welche dem einen, sonst indifferenten Carbonyl eine grössere Reaktionsfähigkeit verliehen habe, doch scheint es auch denkbar, dass Phenylhydrazin in manchen Fällen auf Carbonyl leichter als Hydroxylamin einwirke. Eine Aufklärung der Frage würde sich übrigens leicht ergeben aus dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Orthonitrobenzoylacetone, sowie aus der Analyse des Oeles, das E. Fischer und H. Kuzel¹⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetone erhalten haben, und von welchem noch unentschieden ist, ob es einen oder zwei Phenylhydrazinreste enthält. Leider habe ich aber, äusserer Umstände halber, keine Aussicht mehr, mich mit dieser Frage befassen zu können.

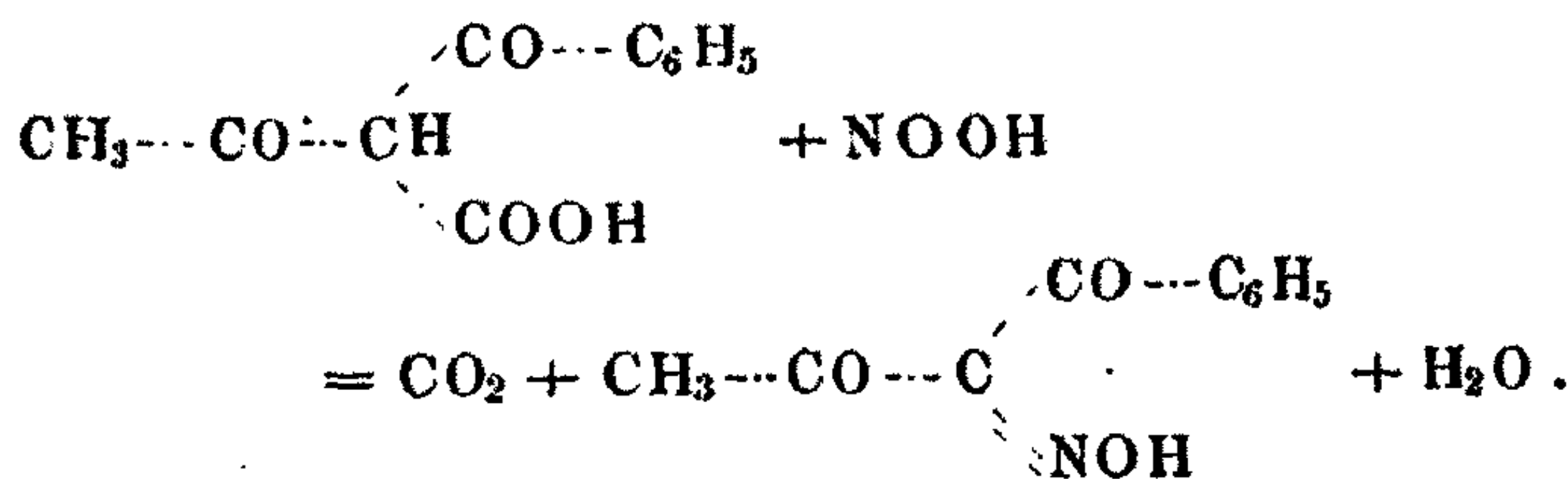
Da Hydroxylamin im Benzoylacetone nicht die beiden Sauerstoffatome zu ersetzen im Stande ist, so versuchte ich nunmehr, ob dies nicht bei einem Derivate desselben möglich wäre, wobei ich zugleich die Hoffnung hegte, zu einer neuen Klasse von Oximidverbindungen: den Trioximidkörpern zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde das bis dahin unbekannte Isonitrosobenzoylacetone:



bereitet und der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen.

Isonitrosobenzoylacetone.

Vor ungefähr zwei Jahren habe ich gezeigt, dass durch längere Einwirkung von wässrigen Alkalien auf Acetessigester und dessen Homologe eine glatte Verseifung derselben stattfindet, und dass es dieses Verseifungsprodukt sei, aus welchem durch Einwirkung von salpetriger Säure das entsprechende Isonitrosoacetone erhalten werden. Man durfte daher hoffen, durch analoge Behandlung von Benzoylacetessigester glatt zu Isonitrosobenzoylacetone zu gelangen.



¹⁾ E. Fischer und Gevekoht, diese Berichte XVI, 2240.

Es hat sich aber gezeigt, dass sich Benzoylacetessigester nicht so glatt wie die andern bis jetzt untersuchten Acetessigester verseifen lässt und konnte nach dem Behandeln mit salpetriger Säure aus dem Verseifungsprodukt auch keine Isonitrosoverbindung isolirt werden. Hingegen gelangt man mit leichter Mühe zum Ziel, wenn man von Benzoylacetone ausgeht. Ein Molekül wohlgereinigtes Benzoylacetone wird in eine alkoholische Lösung von 1 Atom Natrium eingetragen und unter Abkühlung salpetrige Säure bis zum Eintreten der neutralen Reaktion eingeleitet. Sodann wird durch viel Wasser das gebildete Isonitrosobenzoylacetone als körnige Masse ausgeschieden, abfiltrirt, zur Trennung von allfällig entstandener Benzoesäure in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von wenig Thierkohle wird es dann in Form von langen, rein-weißen, denjenigen des Phtalsäureanhydrids gleich aussehenden Nadeln erhalten, welche bei $123\frac{1}{2}$ — 124° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, sehr leicht in Aceton und in Essigäther, aber weder in Ligroin noch in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er unter demselben und löst sich bei längerem Kochen langsam auf.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0.2585 g Substanz lieferten 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 721.1 mm oder

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdots CO \cdots C(NO) \cdots CO \cdots CH_3$
N	7.51	7.37 pCt.

Wie alle Isonitrosoacetone, so löst sich auch Isonitrosobenzoylacetone mit gelber Farbe in Alkalien, und entsteht mit Silbernitrat aus einer solchen Lösung eine gelbe Fällung, die in Wasser etwas löslich ist und auf Zusatz von Alkohol sich unter Silberabscheidung zersetzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet Isonitrosobenzoylacetone salzsaures Hydroxylamin ab.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosobenzoylacetone.

Erwärmt man Isonitrosobenzoylacetone in alkoholisch-wässriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so nimmt die Lösung bald eine schwach grüne Färbung an, welche beim Erkalten verschwindet. Wird nachher Wasser zugegossen, mit Aether ausgeschüttelt und der Auszug im Vacuum eindunsten gelassen, so hinterbleibt eine zähe, klebrige, grünlich gefärbte Masse von süßlich zusammenziehendem Geschmack, welche zur Untersuchung wenig geeignet erscheint. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als 1 Molekül Isonitrosobenzoylacetone mit 2 Molekülen salzsaurem und 2 Molekülen freiem Hydroxylamin zugleich 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach schliesslichem kurzen Er-

wärmen wurde Wasser zugegeben, mit Aether extrahirt und dieser eindunsten gelassen. Es resultirte eine undeutlich krystallinische von etwas klebriger Substanz durchsetzte Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, nachheriges Auflösen in wenig Natronlauge und Fällen mit Ammoncarbonat in weisse Nadelchen verwandelt wurde, die in kaltem Wasser unlöslich sind, bei 178° schmelzen und bei 179° sich unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

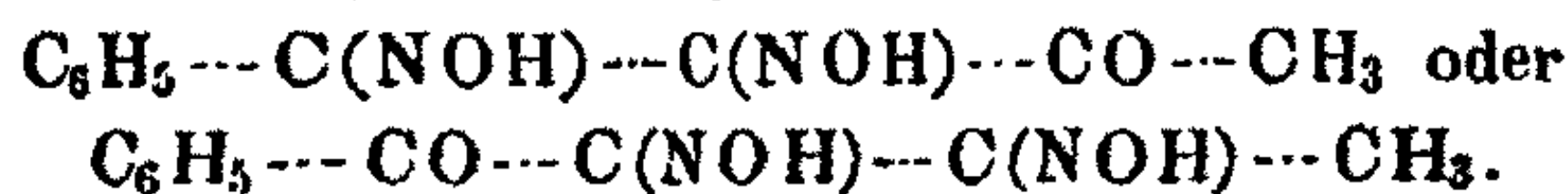
I. 0.1360 g Substanz lieferten 16.0 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 726 mm Barometerstand.

II. 0.2002 g Substanz gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 724 mm.

		Gefunden	
		I.	II.
	N	13.0	13.53
Berechnet für		Berechnet für	
CH ₃ ---C(NO ₂) ₂ ---CO---C ₆ H ₅		CH ₃ ---C(NO ₂) ₂ ---C ₆ H ₅	
N	13.6	19.00 pCt.	

Der Körper löst sich in fixen Alkalien unter Gelbfärbung leicht auf; in Ammoniak aber nur, wenn dasselbe concentrirt und im Ueberschuss vorhanden ist, so dass es durch Zusatz von Ammoniaksalzen zu seinen Lösungen in Alkalien gefällt wird. Seine Alkalilösungen geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag.

Wie die eben angeführten Stickstoffbestimmungen ergeben, stellt dieser Körper nicht die erwartete Trioximidoverbindung vor, sondern einen der beiden möglichen Körper:



Da nun im Rohprodukt der Reaktion, wie schon erwähnt, noch ein anderer Körper vorlag, der möglicherweise der gewünschte Trioximidkörper sein konnte, so wurde dasselbe durch geeignete Operationen in Form einer gummös eintrocknenden Masse von bitter süßlichem Geschmack isolirt, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war und die bei der Stickstoffbestimmung ergab:

0.1005 g Substanz lieferten 12 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718.1 mm entsprechend einem Procentgehalt an Stickstoff von 12.87.

Somit war auch dieser Körper nicht das gewünschte Trioximido-derivat, sondern erscheint er vielmehr als das zweite mögliche Diisonitrosoketon. Von einer näheren Charakterisirung desselben musste leider, seiner geringen Menge wegen, Abstand genommen werden. Immerhin mag noch angeführt sein, dass sein Schmelzpunkt mit geringen Schwankungen als in der Nähe von 115° liegend gefunden wurde, wobei gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Die vorstehend mitgetheilten Resultate bestätigen die bemerkenswerthe Thatsache, dass nicht in allen Verbindungen sämtliche Keton-Carbonyle mit Hydroxylamin zu reagiren im Stande sind.

Es erscheint nun von hohem Interesse, das Verhalten von Polyketonen auch gegen Phenylhydrazin zu studiren, überhaupt die Frage zur definitiven Entscheidung zu bringen, ob Phenylhydrazin und Hydroxylamin immer eine analoge Wirkung auf Carbonylverbindungen ausüben.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

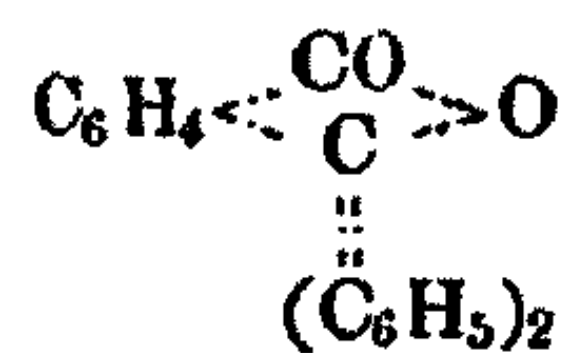
208. Victor Meyer: Zur Constitution des Phtalylchlorids und des Anthrachinons.

(Eingegangen am 7. April.)

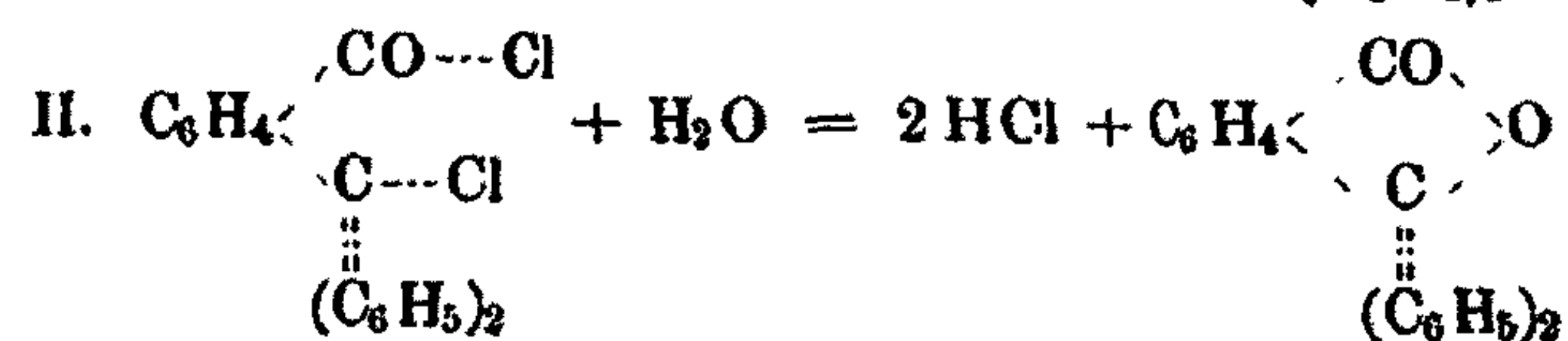
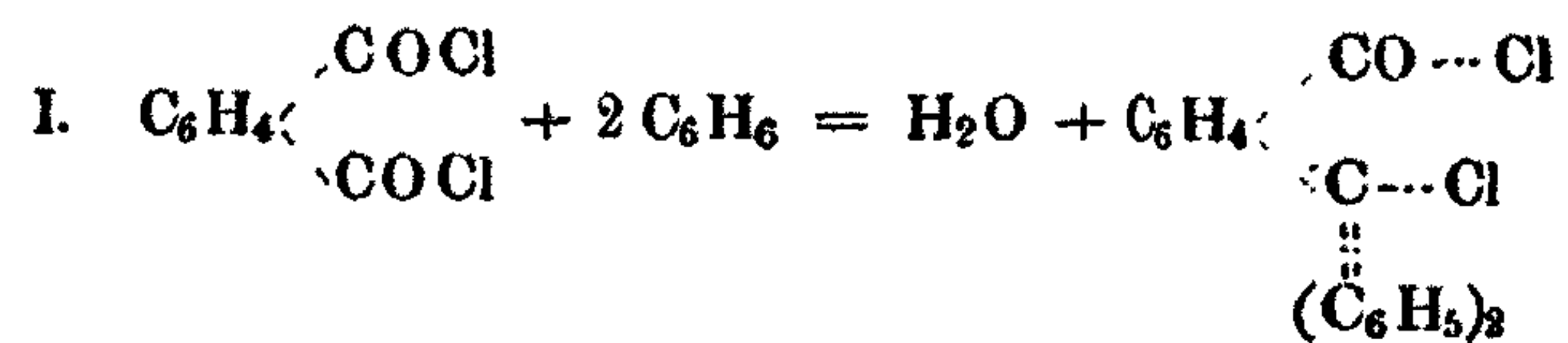
Die so vielfach discutirte Frage, ob dem Phtalylchlorid die Formel



zukomme, wird durch die Entstehung des Phtalphenons,



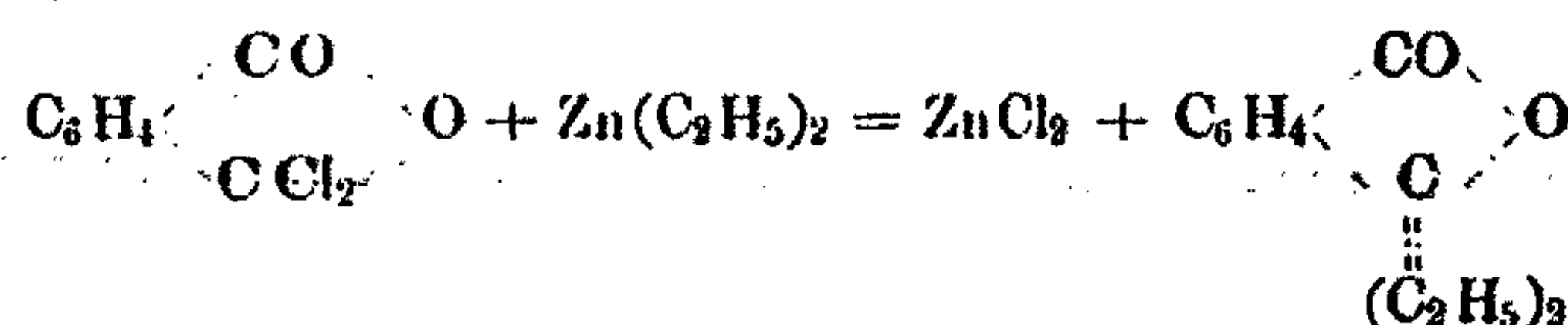
aus dem Chlorid und Benzol noch nicht entschieden. Denn es wäre möglich, dass diese nicht in einer directen Ersetzung des Chlors durch Phenyl bestände, sondern in 2 Phasen verlief:



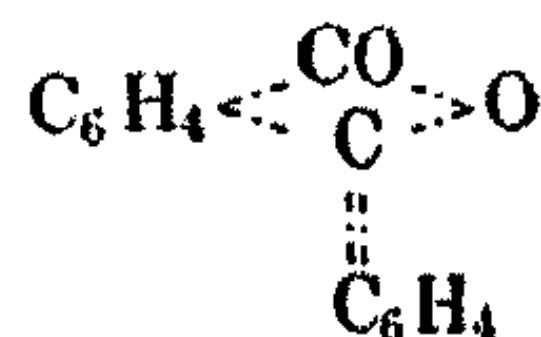
Die Frage wird indessen, wie ich glaube, durch den folgenden Versuch zu Gunsten der unsymmetrischen Formel entschieden.

Das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chlorid entstehende, Wischin'sche Phtalyläthyl, ein schön krystallisirender, sehr be-

ständiger Körper, ist kein Keton. Denn, wie Dr. Treadwell und ich gefunden haben, verbindet es sich unter keinen Umständen mit Hydroxylamin, weder mit der freien Base noch deren salzsaurem Salze. Fällt somit die früher für diese Verbindung angenommene Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdots C_2H_5 \\ \text{CO} \cdots C_2H_5 \end{array}$ hin, so kann, da die Einwirkung der Säurechloride auf Zinkäthyl unbedingt eine direkte Ersetzung von Chlor durch Aethyl ist, das Phthalylechlorid auch nicht die symmetrische Formel haben. Vermuthlich ist der Wischin'sche Körper, wie das Phthalophenon, ein Lacton, und entsteht nach dem Schema:



Soeben hat E. v. Meyer die Ansicht ausgesprochen¹⁾, dass das Anthrachinon ein Lacton, nämlich Phenylenphthalid:



sei. Ich erlaube mir, dem gegenüber darauf hinzuweisen, dass diese Hypothese nicht mit dem Verhalten des Anthrachinons zu Hydroxylamin in Einklang zu bringen ist.

Nach den von B. Lach²⁾ auf meine Veranlassung angestellten Versuchen sind die Lactone unfähig, sich mit Hydroxylamin zu verbinden, während nach Dr. Goldschmidt Anthrachinon damit die Verbindung $C_{14}H_9O_2N$ bildet.

Die Unfähigkeit der Lactone, mit Hydroxylamin zu reagiren, war bisher am Caprolacton, Phthalid und Cumarin erwiesen. Ich kann noch hinzufügen, dass das Phthalophenon, welches, wenn die E. von Meyer'sche Formel des Anthrachinons adoptirt würde, dessen nächstes Analogon wäre:



ebenfalls nicht auf Hydroxylamin reagirt, selbst wenn man es mit dessen salzsaurem Salz auf 180° erhitzt. — Mit Recht weist übrigens E. von Meyer auf die merkwürdige Thatsache hin, dass das Anthrachinon

¹⁾ Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) 29, p. 139.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1781.

nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagirt. Allein dies ist eine Eigenthümlichkeit aller derjenigen Doppelketone, in welchen die beiden CO-Gruppen nicht direkt mit einander verbunden sind¹⁾ und kann also in keiner Weise als Grund gegen die übliche Anthrachinonformel angeführt werden. Man müsste sonst auch Paal's



die doch unzweifelhaft je 2 Carbonyle enthalten, aus der Reihe der Doppelketone streichen.

Zürich, April 1884.

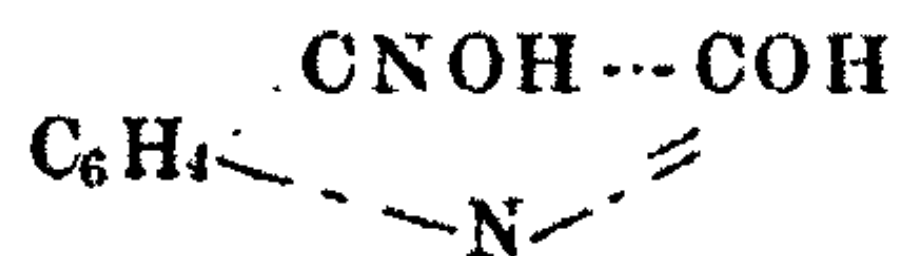
209. M. Ceresole und G. Koeckert: Ueber α - β -Diisonitrosobuttersäure.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April.)

Von den, namentlich in letzter Zeit, so zahlreich bekannt gewordenen Isonitrosoverbindungen gehen bekanntlich die einen unter dem Einfluss reducirender Agentien in entsprechende Amidoderivate über, während bei anderen die Reduktion zu Ketinen führt und andere schliesslich, so weit wenigstens die bisherigen Erfahrungen reichen, einer Reduktion überhaupt unzugänglich zu sein scheinen.

Bei näherer Betrachtung zeigt es sich bald, dass diese, anscheinend keiner Regel unterworfenen Verhältnisse doch durch eine Gesetzmässigkeit bestimmt sind. In der That: Sämmtliche Isonitrosoverbindungen, deren NOHgruppe zu Amid reducirt wird, sind Carbonsäuren und zwar solche Carbonsäuren, in denen die Isonitrosogruppe in α -Stellung zu Carboxyl befindlich ist (α -Isonitrosopropionsäure, α -Isonitrosovaleriansäure, Isonitrosophenyllessigsäure, Nitrosomalonsäure, Diisnitrosobernsteinsäure). Die Ueberführbarkeit von Nitrosoindol (Isatoxin)



in Amidoxindol scheint ferner darauf hinzudeuten, dass auch bei solchen Körpern Oximid in Amid übergehen kann, welche Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten.

¹⁾ Vgl. die Abhandlung von Ceresole in diesem Hefte der Berichte.

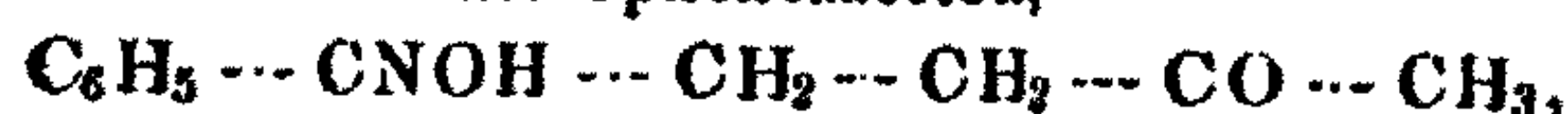
Diejenigen Isonitrosoverbindungen, welche bei der Reduktion in Körper von der Klasse der Ketine sich überführen lassen, sind ohne Ausnahme solche, bei denen Oximid im Moleküle sich neben Keton-Carbonyl und zwar in α -Stellung befindet (Isonitrosoacetone, Isonitrosoacetessigester und voraussichtlich auch Baeyer's Isonitrosobenzoylessigester).

Was die Reduktion des Nitrosoindoxyls anbelangt, welche auch zu einem Ketin führen sollte, so kann, da das Reduktionsprodukt nicht isolirt worden ist, nicht gesagt werden, ob wirklich Amidindoxyl¹⁾ entsteht oder aber, der allgemeinen Reaktion entsprechend, ein ketinartiger Körper.

Der glatten Reduktion unfähig, endlich, sind alle Isonitrosoverbindungen, in denen Carboxyl oder Carbonyl nicht vorhanden sind, und die, in welchen sie nicht in α -Stellung zu Oximid (γ -Isovaleriansäure, Aldoxime, Acetoxime, Glyoxime, Nitrosäuren) stehen. Es ist jedoch diese letztere Behauptung in dem Sinne zu beschränken, dass Körper, welche im Moleküle Carbonyl zugleich mit Oximid, aber nicht in α -Stellung zu einander enthalten, so z. B. Monoximidobenzoylaceton,

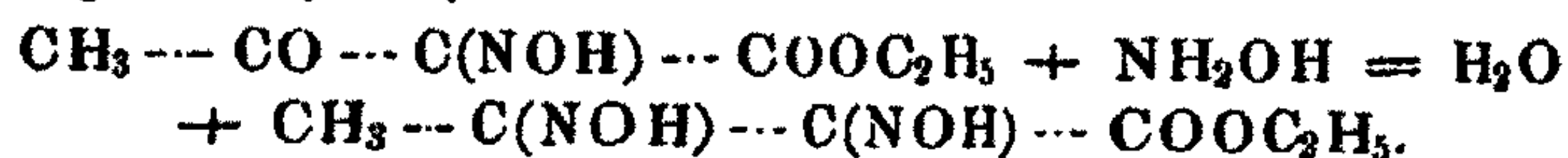


und Paal's Monoximidoacetophenonacetone,



bezüglich ihrer Reduktion noch nicht untersucht sind.

Diese Betrachtungen über die Gesetzmässigkeiten bei der Reduktion von Isonitrosoverbindungen haben uns nunmehr veranlasst, das Verhalten einer Verbindung zu untersuchen, in welcher nicht nur eine, sondern zwei NOHgruppen enthalten sind, und zwar in solcher Lage, dass gemäss den eben angeführten Regeln nur die eine sich reduciren lassen würde. Einer solchen Verbindung konnten wir in der α - β -Diisonitrosobuttersäure zu begegnen hoffen, welche voraussichtlich mit leichter Mühe aus Isonitrosoacetessigester durch Einwirkung von Hydroxylamin zu erhalten war:



Es ist offenbar, dass, falls die erwähnten Regeln bei einer so constituirten Verbindung ihre Gültigkeit noch beibehalten, die Reduktion zu einer α -Amidosäure führen wird. Wir sind allerdings noch nicht in der Lage, die gestellte Frage zu beantworten, möchten uns aber erlauben, die bis jetzt erreichten Resultate zu veröffentlichen, um uns auf einige Zeit das Recht des Fortarbeitens auf diesem Gebiete zu wahren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 784.

α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester,
 $\text{CH}_3 \text{--- C}(\text{NOH}) \text{--- C}(\text{NOH}) \text{--- COOC}_2\text{H}_5$.

Wird eine wässrige oder alkoholische Lösung von reinem Isonitrosoacetessigester mit überschüssigem freien oder salzsauren Hydroxylamin kurze Zeit stehen gelassen und dann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers eine weisse Krystallmasse, welche, wie sich bei weiterer Verarbeitung ergab, aus einem Gemisch von α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester und einem äusseren Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure besteht. Letzteres besitzt stark saure Eigenschaften und kann daher von dem neutral reagirenden Ester in der Weise getrennt werden, dass das Reaktionsprodukt mit Baryumcarbonat und viel Wasser in der Kälte digerirt, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Dieser hinterlässt dann nach dem Abdunsten den Diisonitrosobuttersäureäthylester in reinem Zustand, wie aus der Analyse hervorgeht.

I. 0.2792g Substanz gaben 0.1582g Wasser und 0.4319g Kohlensäure.

II. 0.1011 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 720 mm Druck, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$
C	42.19	41.38 pCt.
H	6.29	5.75 »
N	15.64	16.09 »

Diisonitrosobuttersäureäthylester bildet, aus Aether krystallisirt, weisse, kurze, radial gruppirte Nadeln, welche sich bei 115° röthlich färben und bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen. Er löst sich ohne Färbung in Alkalien [was mit der oft beobachteten Thatsache stimmt, dass Isonitrosoverbindungen sich nur dann in Alkalien mit gelber Farbe lösen, wenn die Oximidgruppe sich neben Keton-Carbonyl in α -Stellung befindet; vergl. Monoximidobenzoylacetone, welches durch Alkalien nicht gelöst, und das Isonitrosoderivat des Benzoylacetons, welches von denselben unter Gelbfärbung aufgenommen wird], in Soda sehr schwer und nicht in Säuren. Säuren scheiden ihn aus den alkalischen Lösungen unvollständig wieder aus. In heissem Wasser löst er sich leichter als in kaltem und krystallisirt beim Erkalten in Form von Blättchen wieder aus. Von reinem Wasser wird er weder bei längerem Stehen, noch beim Kochen verseift.

α - β -Diisonitrosobuttersäure.

Die freie Diisonitrosobuttersäure wurde erhalten durch zweitägiges Stehenlassen des eben beschriebenen Esters mit concentrirter Natronlauge, Entfernen des unverseiften Esters durch Aether, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen der freigemachten Säure mit Aether. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1252 g Substanz lieferten 20 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 718 mm Druck, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_5N_3O_4$.
N	19.56	19.18 pCt.

α - β -Diisonitrosobuttersäure bildet weisse Kryställchen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform ganz unbedeutend und in Petroläther nur wenig lösen. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer.

Diisonitrosobuttersaures Baryum,



Dieses Salz wird leicht erhalten durch Verreiben der freien Säure mit Baryumcarbonat und Wasser, Filtriren und Eindunstenlassen im Vacuum über Schwefelsäure. Es bleibt dann eine weisse, amorphe Masse zurück, welche, wie aus der Analyse hervorgeht, diisonitrosobuttersaures Baryum mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser vorstellt.

I. 0.1840 g Substanz gaben 0.0908 g $BaSO_4$.

II. 0.1385 g > > 0.0684 g >

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_8H_{10}N_4O_8Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$
Ba	29.02	29.02	29.03 pCt.

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich wegen eintretender Zersetzung des Salzes beim Erhitzen nicht ausführen. Bei 115° fängt es nämlich an sich zu bräunen; bei 178° zersetzt es sich unter Feuererscheinung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist schwach hygroskopisch. Es löst sich in Wasser klar und farblos auf und werden aus dieser Lösung mit Silbernitrat weisse, mit Kupferacetat braune, mit Mercuronitrat weisse Fällungen erhalten.

Diisonitrosobuttersaures Silber,



wurde bereitet durch Fällen der wässerigen Lösung von diisonitrosobuttersaurem Baryum mit Silbernitrat, Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser. Das über Schwefelsäure unter Lichtabschluss getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2352 g Substanz gaben 0.0035 g Silber + 0.1272 g Chlorsilber, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_5N_3O_4Ag$
Ag	42.52	42.69 pCt.

α - β -diisonitrosobuttersaures Silber stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, sich beim Kochen mit demselben unter Schwarzfärbung zersetzt. Von Alkohol wird es selbst beim Kochen weder zersetzt, noch aufgenommen. Beim Erhitzen verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Suspensirt man

das Salz in Aether, kocht einige Zeit mit überschüssigem Jodäthyl und filtrirt, so hinterbleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit weisse Krystalle, die bei 115° sich roth färben, bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen und sonst auch alle Eigenschaften des α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylesters aufweisen.

Aeusseres Anhydrid der α - β -Diisonitrosobuttersäure, $C_8H_{10}N_4O_7$. Wie schon erwähnt, entsteht bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester neben α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester eine Verbindung, welche beim Verreiben des Reaktionsproduktes mit Baryumcarbonat und Wasser unter Rothfärbung in Lösung geht. Entzieht man dann dieser Lösung mittelst Aether den beigemengten Diisonitrosobuttersäureäthylester, so erhält man eine reine Lösung vom Baryumsalze des äusseren Anhydrids der Diisonitrosobuttersäure. Die Säure selbst wird dann durch Salzsäurezusatz in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und durch wiederholtes Auflösen in Aether und Abpressen gereinigt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1436 g Substanz lieferten 26.5 cem feuchten Stickstoff bei 12° und 727 mm Druck.
 II. 0.2466 g gaben 0.0692 g Wasser und 0.3100 g Kohlensäure.
 III. 0.1983 g » 0.0760 g » (Kohlensäurebest. anormal).
 IV. 0.2615 g » 0.0906 g » » »

Oder in Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_7$
	I.	II.	
C	—	34.29	35.04 pCt.
H	—	3.12	3.65 »
N	20.94	—	20.44 »

Die Analyse dieser Verbindung ist wegen entstehender Explosionen schwer zu leiten, und wenn sich letztere auch vermeiden lassen (durch äusserst starkes Verdünnen der Substanz mit chromsaurem Blei und Anwendung von zwei Verbrennungsöfen), so entstehen doch stets salpetrige Gase in solchen Mengen, dass es selbst bei äusserst langsamem Verbrennen und Anwendung von langen Spiralen nicht gelang, sie völlig zu reduciren. Es wurde daher, wie übrigens schon bei der Analyse des Diisonitrosobuttersäureäthylesters, durch salpetrige Säurebildung der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden, oder es ward andere Male durch explosionsartige Gasentwicklung die Absorption der Kohlensäure zu einer unvollkommenen.

Diisonitrosobuttersäureanhydrid krystallisirt in weissen Blättchen von saurem Geschmack und saurer Reaktion, die bei 115° röthlich werden, bei 132°—133° unter Gasentwicklung schmelzen und sich leicht in Wasser und in Aether lösen.

Baryumsalz des Diisonitrosobuttersäureanhydrids. Lässt man eine, wie oben angegeben, dargestellte und gereinigte Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure im Vacuum eintrocknen, so entsteht eine amorphe, ziegelrothe Masse, welche das Salz mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser darstellt.

0.1039 g Substanz gaben 0.1021 g BaSO_4 .

	Gefunden	Ber. für $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Ba	32.62	32.78 pCt.

Das Salz löst sich mit tiefrother Farbe in Wasser sowie in Alkohol und wird durch Aether aus letzterem Lösungsmittel gefällt. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Das trockene Salz ist hygroskopisch und bei längerem Aufbewahren unbeständig, indem es nach einiger Zeit seine vollkommene Löslichkeit in Wasser einbüsst. Langsam erhitzt, zersetzt es sich gegen 80° , bei raschem Erhitzen hingegen explodirt es bei 70° unter Feuererscheinung. Durch Schlag konnte es nicht zur Explosion gebracht werden.

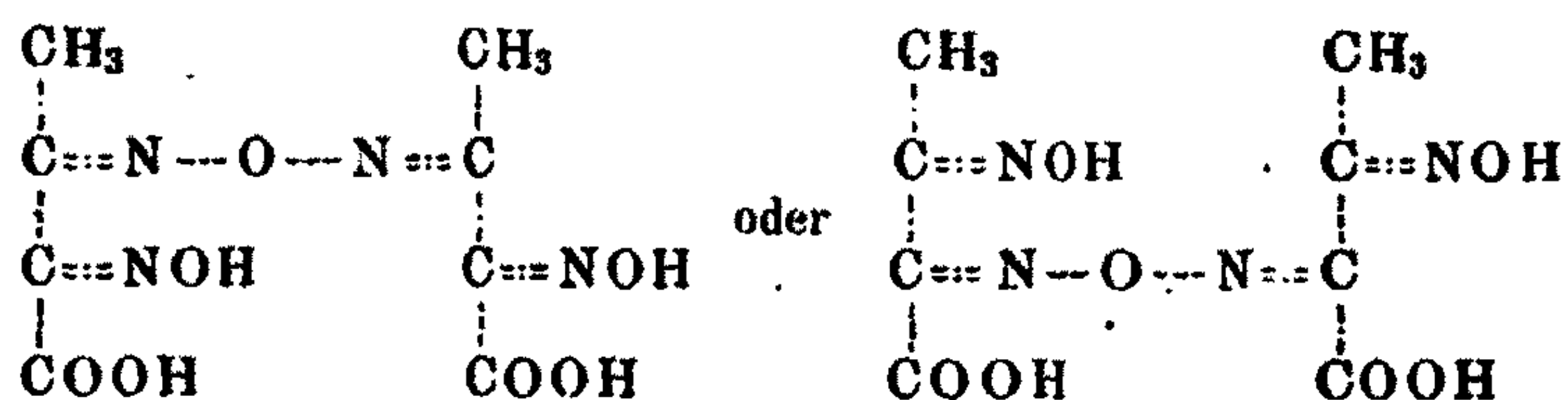
Silbersalz. Das Silbersalz des Diisonitrosobuttersäureanhydrids wurde erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat, Filtriren, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum bei Lichtabschluss.

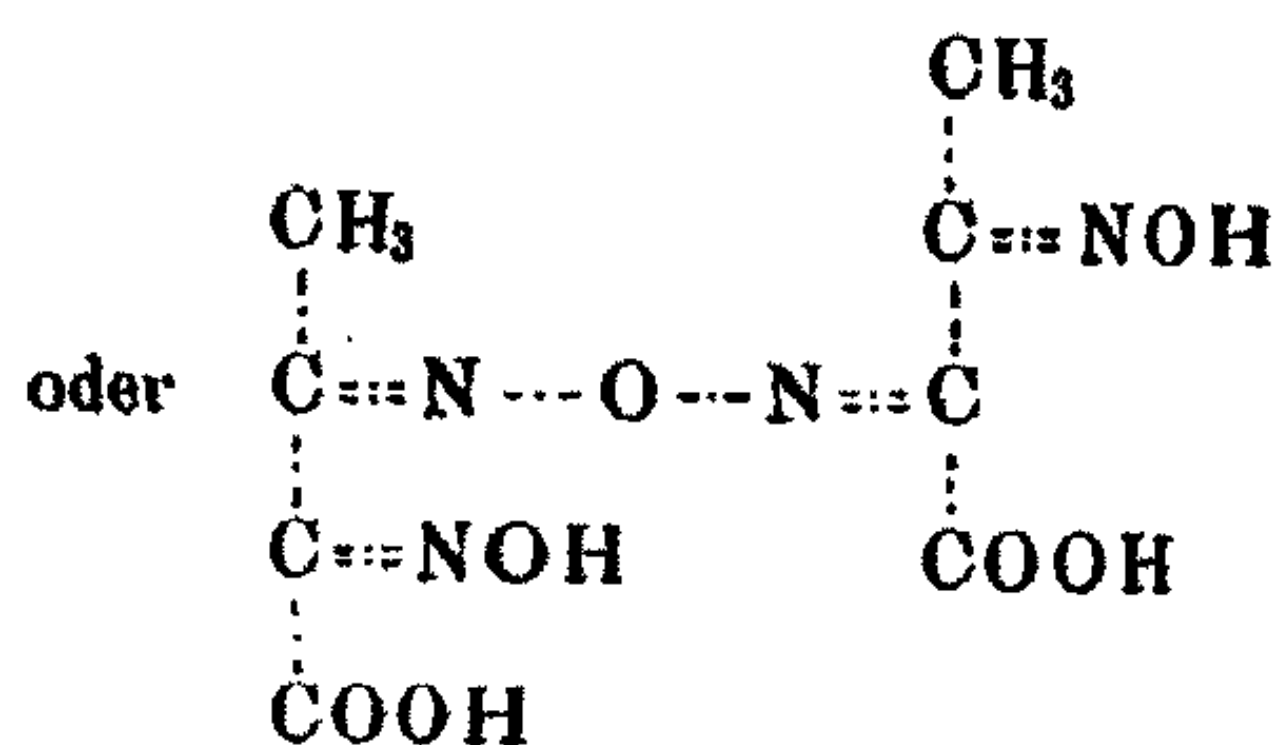
0.6338 g Substanz gaben 0.2818 g Silber, oder:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7\text{Ag}_2$
Ag	44.46	44.26 pCt.

Das Salz bildet ein amorphes, rothbraunes Pulver, das beim Erhitzen verpufft und in kaltem Wasser unlöslich ist.

Das soeben beschriebene Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure ist, wie aus seiner Analyse und aus derjenigen seiner Salze hervorgeht, eine zweibasische Säure, entstanden durch Zusammentritt von 2 Molekülen Diisonitrosobuttersäure unter Abgabe von 1 Molekül Wasser. Da dieses Anhydrid eine zweibasische Säure ist, so kann die Wasserabspaltung unmöglicher Weise auf Kosten der 2 Carboxyle stattgefunden haben, es müssen vielmehr 2 von den 4 vorhandenen Oximiden mit einander in Wechselwirkung getreten sein, so dass drei Constitutionsformeln für diese Verbindung möglich sind, nämlich:





Welche von diesen 3 Formeln die richtige sei, wird sich vielleicht entscheiden lassen, wenn es gelingt, Aether des Isonitrosoacetessigester zu bereiten, und diese dann mit Hydroxylamin behandelt werden.

Was die Entstehungsbedingungen vom Anhydrid anbelangt, so sind zu ihrer Aufklärung mannigfach abgeänderte Versuche angestellt worden; so ist namentlich versucht worden, fertig gebildeten, reinen Diisonitrosobuttersäureäthylester in dasselbe überzuführen, bis jetzt aber ohne Erfolg. Wir hoffen jedoch, in Bälde über die letzte Frage, sowie über die Reduktion des Diisonitrosobuttersäureäthylesters berichten zu können.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

210. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Coniins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. April.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Coniin habe ich während der letzten Wochen einige Beobachtungen gemacht, welche ich der Gesellschaft schon heute mittheilen möchte, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

Mit Versuchen beschäftigt, dem Coniin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, Wasserstoff zuzuführen, um es in Octylamin, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, zu verwandeln, wurde das trockene salzsaure Salz der erstgenannten Base mit Zinkstaub der Destillation unterworfen.

Unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs beigemischt waren, ging eine schwach gelbgefärbte Base in reichlicher Menge über. Dass die Reaction nicht so verlaufen war, wie man erwartet hatte, erhellte schon aus dem Umstande, dass der Wasserstoff, statt sich dem Coniin zuzugesellen, als solcher entwickelt wurde. Bei quantitativen Versuchen ergab sich ferner, dass weit mehr Wasserstoff austrat, als in der Salzsäure des Chlorhydrats enthalten war. Bei der Destillation von 10 g trockenen salzsauren Coniins mit einem Ueberschuss von Zinkstaub (15 g) wurden 1800 cc,

bei einem zweiten Versuche mit derselben Quantität 1780 cc eines Gases erhalten, welches sich bei der Verbrennung als Wasserstoff erwies. Wäre ausschliesslich der Wasserstoff aus der in dem Salze vorhandenen Salzsäure in Freiheit gesetzt worden, so hätten sich nur 610 cc entwickeln können, also nur etwa ein Dritteltheil von dem wirklich beobachteten, die beiden anderen Dritteltheile konnten nur dem Coniin entstammen. In dem Destillate musste daher eine Base vorhanden sein, welche weniger Wasserstoff als das Coniin enthält, und da der eigenthümliche Geruch des Destillats an die Pyridinbasen erinnerte, so durfte man alsbald an eine Base



denken, an eine Base also, welche zu dem Coniin in derselben Beziehung steht, wie das Pyridin zu dem Piperidin.

Der Versuch hat diese Auffassung vollkommen bestätigt. Das Destillat enthält eine erhebliche Menge, etwa 25—30 pCt., einer Base von der angegebenen Zusammensetzung, welcher ich den Namen Conyryn beilegen will, um an die oben angedeutete Beziehung zu erinnern. Die Trennung des Conyryns von dem Coniin hat zunächst einige Schwierigkeit geboten, da beide Basen fast genau denselben Siedepunkt besitzen, wurde aber schliesslich durch das ganz verschiedene Verhalten der salzsauren Salze bewerkstelligt.

Das reine Conyryn ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche, zumal im Sonnenlichte, eine prächtige hellblaue Fluorescenz zeigt. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, welcher dem des Pyridins und Picolins ähnelt, aber minder penetrant ist. Das Conyryn ist leichter als Wasser; es siedet bei 166—168° unter einem Druck von 0.758 m.

Es löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren, die Salze sind aber äusserst löslich und nur schwer zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Ausnahme in letzterer Beziehung bildet das Platindoppelsalz, welches in schönen orangegelben, vierseitigen Tafeln krystallisirt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aus dem es sich umkrystallisiren lässt. Auch das Goldsalz krystallisirt leicht. Es bildet lange, gelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Zusammensetzung des Conyryns ist durch die Analyse einerseits der Base selbst, andererseits des Platinsalzes festgestellt worden. Die Formel



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
	C ₈	96	79.33	78.78
H ₁₁	11	9.09	9.10	9.13
N	14	11.58	—	—
	121	100.00.		

Dem entsprechend wurden bei der Analyse des Platindoppelsalzes Zahlen gefunden, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	29,35	29,42	—
H ₂₄	24	3,67	3,77	—
N ₂	28	4,28	—	—
Pt	197	30,13	—	29,93
Cl ₆	213	32,57	—	—
	654	100,00		

Dass hier wirklich eine Pyridinbase vorliege, ergab sich unzweideutig aus dem Verhalten des Conyrins zum Jodmethyl. Beide Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein; im geschlossenen Rohr bei 100° ist die Reaction in kurzer Frist vollendet. Es entsteht das Jodid einer Ammoniumbase, welches in Wasser leicht löslich ist und sich aus dieser Lösung auf Zusatz von concentrirtem Alkali als dickflüssiges Oel ausscheidet. Wird dieses Oel mit festem Natronhydrat erhitzt, so entwickelt sich der stechende, die Schleimhaut der Nase unerträglich reizende Geruch, welcher den Gliedern einer eigenthümlichen, vor einigen Jahren von mir¹⁾ signalisirten, durch Wechselwirkung der alkylirten Ammoniumbasen der Pyridinreihe mit Alkali entstehenden Körpergruppe angehört. Dieser in hohem Grade charakteristische Geruch ist ein nicht zu unterschätzendes Erkennungsmittel der Pyridinbasen.

Das durch Behandlung des Conyrins mit Jodmethyl entstehende Jodid lässt sich mittelst Chlorsilbers leicht in das entsprechende Chlorid überführen, welches beim Abdampfen einen syrupdicken Rückstand hinterlässt. Derselbe erstarrt *in vacuo* zu einer grossstrahligen krystallinischen Masse; seine Lösung liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz, dessen Analyse die Zusammensetzung der methylirten Ammoniumbase des Conyrins feststellt. Die Formel



verlangt 28,88 pCt. Platin; in dem bei 100° getrocknetem Salze wurden 28,57 pCt. gefunden.

Bekanntlich sind Basen von der Formel



welche das Conyrin ausdrückt, bereits mehrfach beobachtet worden. Ich erinnere an das von Anderson²⁾ aus dem Knochenöl dar-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

²⁾ Anderson, Ann. Chem. Pharm. XCIV, 360.

gestellte α -Collidin, an das von Greville Williams¹⁾ bei der Einwirkung von Aetzkali auf Cinchonin gewonnene β -Collidin, an die Aldehydcollidine, Aldehydin und Paracollidin, welche nach Baeyer und Ador²⁾ aus Aldehydammoniak, nach Krämer aus Aethylidenchlorid und Ammoniak entstehen. Aber alle diese Basen besitzen einen weit höheren Siedepunkt als das Conyryn. α - und β -Collidin sieden bei 179—180°, Aldehydin bei 180—182°, Paracollidin sogar erst bei 220—230°. Auch finde ich nirgends der auffallenden blauen Fluorescenz erwähnt, welche das Conyryn auszeichnet. Vor einigen Jahren ist jedoch auch noch von Cahours und Étard³⁾ ein Collidin beobachtet worden, welches beim Durchtreiben von Nicotindämpfen durch glühende Röhren entsteht. Dies siedet gleichfalls bei 170°, zeigt aber eine grosse Neigung zur Polymerisation, eine Eigenschaft, welche dem Conyryn völlig abgeht. Die Frage der Identität oder Isomerie der aus dem Nicotin entstehenden mit der aus dem Coniin erhaltenen Base, war überdies leicht durch einen Oxydationsversuch zu entscheiden. Cahours und Étard haben bei der Behandlung des Nicotinderivates die wohlcharakterisirte Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) gewonnen, welche von Laiblin⁴⁾ aus dem Nicotin selbst bereitet worden war. Auch das Conyryn wird von Permanganatlösung mit Leichtigkeit oxydirt. Es entsteht ebenfalls eine Pyridincarbonsäure, aber nicht die Nicotinsäure, sondern die isomere Picolinsäure, welche Weidel⁵⁾ durch Oxydation des Picolins erhalten hat. Dieselbe ist durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes (134°) und durch die Analyse des schönen charakteristischen Kupfersalzes identificirt worden.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	46.82	46.35
Wasserstoff	2.60	2.64

Die im Vorstehenden beschriebene Bildung einer wasserstoffärmeren Base aus dem Coniin unter Bedingungen, unter denen man eher eine wasserstoffreichere hätte erwarten sollen, ist jedenfalls eine auffallende Erscheinung. Ich war zunächst geneigt, hier eine ähnliche Reaction gelten zu lassen, wie sie bei der Einwirkung des Wasser-

¹⁾ Greville Williams, Journ. für pr. Chem. LXVI, 334.

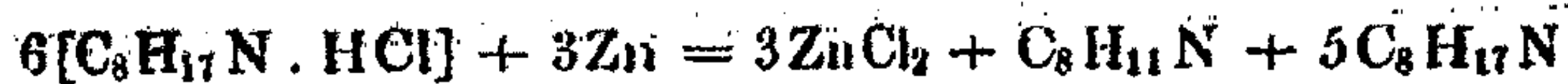
²⁾ Baeyer u. Ador, Ann. Chem. Pharm. CLV, 294. Krämer, diese Berichte III, 202.

³⁾ Cahours u. Étard, Compt. rend. 1881, 1079.

⁴⁾ Laiblin, Ann. Chem. Pharm. CXCVI, 134.

⁵⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1989.

stoffsperoxyds auf Kaliumpermanganat, auf Mangansperoxyd, auf Silberoxyd angenommen wird, bei welcher sich der Sauerstoff der letztgenannten Verbindungen theilweise oder ganz entwickelt, während das Wasserstoffsperoxyd zu Wasser reducirt wird. Man pflegt sich vorzustellen, dass Sauerstoffatome aus dem Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoffatome aus dem mit ihm in Berührung befindlichen sauerstoffhaltigen Körper, zu Moleculen geeinigt, in Freiheit gesetzt werden, und entsprechend konnte man den Austritt des Wasserstoffs aus dem Coniin auffassen, indem man ihn den aus der Salzsäure in Freiheit gesetzten Wasserstoffatomen zuschrieb, welche die Wasserstoffatome des Coniins als Moleculen entführten. Allein dieser Auffassung, welche in der Gleichung



ihren Ausdruck fände, stellen sich gewichtige Bedenken entgegen. — Zunächst tritt das Conyryn in weit grösserer Menge auf, als man dieser Gleichung nach erwarten sollte. Bei der Destillation von 35 g salzsauren Coniins, welches nicht einmal besonders sorgfältig getrocknet worden war, wurden unter Rückbildung von 15 g Coniin 7 g reines Conyryn erhalten. Die wirklich entstandene Menge muss indessen viel mehr betragen haben, da die Trennung und Reinigung nicht unerhebliche Verluste bedingt. Im Sinne der oben gegebenen Gleichung hätten nur 4.3 g Conyryn erhalten werden können. Ebenso hätten sich nach dieser Gleichung aus 10 g salzsauren Coniins nur 1.355 L Wasserstoff entwickeln können, während in Wirklichkeit aus 10 g nicht weniger als 1.790 L Gas erhalten wurden. Die Unzulänglichkeit obiger Auffassung erhellt aber überdies aus der Beobachtung, dass das Coniin eine ganz ähnliche Umbildung erleidet, wenn es einfach mit Zinkchlorid destillirt wird. Wohl ist die Zersetzung in diesem Falle weniger einfach; es treten nichtbaisische Oele auf, anscheinend Kohlenwasserstoffe, aber es werden gleichwohl unter lebhafter Wasserstoffentwicklung reichliche Mengen von Conyryn gebildet. Ich unterlasse es, im Augenblick eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung zu versuchen, bemerke aber schon heute, dass diese Reaction für die Erkenntniss der Natur mancher Basen erwünschte Anhaltspunkte zu geben verspricht, und dass ich mir die weitere Verfolgung derselben vorbehalte. In der That erleidet z. B. das Nicotin eine ganz ähnliche Umbildung, indem unter Wasserstoffentwicklung eine Base entsteht, welche der Pyridinreihe angehört.

Was das Coniin selbst anlangt, so darf man nach der Ueberführung desselben in Conyryn an dessen Beziehungen zum Pyridin nicht länger mehr zweifeln. Eine solche Beziehung ist bereits von verschiedener Seite angedeutet worden, allein noch fehlte eine that-

sächliche Unterlage für diese Auffassung. Ein ausgezeichnete russische Chemiker, A. Wischnegradsky, dessen frühen Tod die Wissenschaft zu beklagen hat, glaubt zwar durch directe Oxydation des Coniins eine Pyridincarbonsäure erhalten zu haben¹⁾, allein seine Untersuchung ist unvollendet geblieben. Ich selber habe bei einer in grösserem Maassstabe ausgeführten Oxydation mittelst Permanganat wohl reichliche Mengen von Fettsäuren, zwischen 100° und 250° siedend, gewonnen, bin aber bisher nicht auf eine Pyridincarbonsäure gestossen, deren Bildung nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen in hohem Grade wahrscheinlich ist.

Aber auch die Natur der Beziehung des Coniins zum Pyridin ist bis zu einem gewissen Grade festgestellt. Im Hinblick auf den Abbau des Conyrins zu einer Pyridinmonocarbonsäure, der Picolinsäure, darf das Vorhandensein einer Propyl-(Isopropyl)gruppe in dem Conyrin und mithin auch wohl in dem Coniin mit Sicherheit angenommen werden²⁾. Aber auch für die Beurtheilung derstellungsfrage liegen bereits erwünschte Anhaltspunkte vor. Man ist bisher vielfach der Ansicht gewesen, dass sich in der Picolinsäure die Carboxylgruppe zu dem Stickstoff in der Parastellung befinde, neuerdings aber haben schöne Untersuchungen von Skraup und Cobenzl³⁾ über α - und β -Naphtochinolin mit grosser Wahrscheinlichkeit dargethan, dass in der Picolinsäure für Stickstoff und Carboxylgruppe die Orthostellung angenommen werden müsse. Hiernach wäre das Conyrin Orthopropylpyridin, das Coniin Orthopropylpiperidin oder sechsfach hydrirtes Orthopropylpyridin⁴⁾.

¹⁾ Krakau, diese Berichte XIII, 2316.

²⁾ Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Wischnogradsky auf dem Wege der Speculation zu einer ziemlich richtigen Vorstellung von dem Coniin gelangt war. Er betrachtete dasselbe allerdings nicht als eine Propyl-, sondern als eine Allylverbindung. Allein damals hatte noch die alte Formel des Coniins Geltung. Wäre ihm schon die wahre Formel des Coniins bekannt gewesen, so würde er unzweifelhaft eine Propylgruppe in dem Coniin angenommen haben.

³⁾ Skraup und Cobenzl. Monatshefte für Chemie 1884, 436.

⁴⁾ Ehe mir die Untersuchungen von Skraup und Cobenzl bekannt geworden waren, hatte ich auf Grund der damals mehrfach ausgesprochenen Ansicht über die Natur der Picolinsäure die Propylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff angenommen. Diese Auffassung schien in dem Studium der Coniingruppe eine Stütze zu finden. Es ist klar, dass es drei isomere, vierfach hydrirte Parapropylpyridine von der Formel $C_8H_{15}N$ geben muss, von denen zwei secundäre Amine, das dritte ein tertiäres Amin. Bei meinen Versuchen bin ich in der That auf drei isomere Basen von der bezeichneten Zusammensetzung gestossen.

Die Zahl der vierfach hydrirten Orthopropylpyridine ist begreiflich eine weit grössere.

Es schien in erster Linie von Interesse, im Sinne dieser Auffassung das Coniin aus dem Conyrin, in welchem, es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, die Anwesenheit jeder Spur von Coniin durch besondere Versuche ausgeschlossen war, zu regeneriren. Dies gelang ohne Schwierigkeit durch die Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 280—300°. Allerdings bleibt, wie dies bei solchen Reductionen stets der Fall ist, etwas Conyrin unangegriffen, allein aus dem Reactionsproduct liess sich das Coniin in Form seines gut krystallisirenden Chlorhydrats — das salzsaure Conyrin ist kaum zum Krystallisiren zu bringen — leicht abscheiden.

Diesen Krystallen ist stets eine kleine Menge von Salmiak beigemischt, welcher von einer weiteren Zersetzung des Coniins herrührt, deren complementares Product Octan ist. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde das salzsaure Salz mit Alkali zersetzt und das abgetrennte Coniin, mit Kalihydrat entwässert, der Destillation unterworfen. Es siedet zwischen 167 und 168°. Die farblose Flüssigkeit, welche den charakteristischen, von dem des Conyrins völlig verschiedenen Geruch des Coniins besass, lieferte mit Salzsäure das strahlig krystallisirende Chlorhydrat, dem jedwede hygroskopische Beschaffenheit abging. Es wurde aus absolutem Alkohol unkrystallisirt. Dieses Chlorhydrat, dem gleichwohl möglicher Weise noch Spuren von Salmiak anhaften mochten, gab bei der Analyse Zahlen, welche ich mit den theoretischen Werthen des Conyrin- und Coniin-Chlorhydrats zusammenstelle:

	Conyrinsalz	Coniinsalz	Versuch
Kohlenstoff	60.95	58.71	58.09
Wasserstoff	7.62	11.01	11.09

Mit Platinchlorid bildete das Chlorhydrat ein ölartig sich ausscheidendes Doppelsalz, welches bald zu gut ausgebildeten Krystallen erstarrte. Mit Goldchlorid entstand eine ölige Ausscheidung, welche nur langsam krystallisirte.

Noch schien es von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch die physiologische Wirkung des aus dem Conyrin regenerirten Coniins mit der Wirkung des dem Pflanzenorganismus entstammenden übereinstimme. Mein verehrter Freund und College, Herr Prof. Hugo Kronecker, hat die Güte gehabt, die Wirkung im hiesigen physiologischen Institute zu prüfen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

»Versuche an zwei Fröschen (Winterfröschen), denen 0.045 g des natürlichen und des künstlichen Coniins injicirt worden¹⁾, zeigten eine

¹⁾ Es wurde mit 10procentigen Lösungen des Coniins experimentirt, welche in der Form der reinen krystallisirten Chlorhydrate aufgelöst worden waren.

vollkommene Uebereinstimmung der Vergiftungserscheinungen. Krampfartige Bewegungen, denen bald eine nahe vollständige Paralyse folgte; doch blieben die motorischen Nerven noch ein paar Stunden ein wenig erregbar. Bei den Fröschen zeigte das Herz schwache peristaltische Bewegungen.«

»Bei Versuchen mit Kaninchen ergab sich eine ähnlich vollkommene Uebereinstimmung. Zwei gelben Kaninchen von nahezu derselben Grösse (Gewicht 1.482 k und 1.300 k) wurden je 0.15 g der Gifte in die Bauchhöhle injicirt, und zwar erhielt das schwerere Kaninchen das künstliche, das leichtere das natürliche Coniin. Das erstere Gift verursachte schon nach 3 Minuten bei jeder Bewegung die für das Coniin charakteristischen Krämpfe, welche bald auch ohne jede Bewegungsintention erfolgten. Zu diesen Erscheinungen gesellte sich alsdann Athemnoth und Verlangsamung des Herzschlags, welcher sich dann wieder beschleunigte, um bald, immer schwächer werdend, gänzlich aufzuhören. Durch künstliche Athmung konnte der Herzschlag wieder temporär hervorgerufen werden. Bei dem anderen Kaninchen, welches das natürliche Coniin erhalten hatte, traten nach 4 Minuten dieselben Erscheinungen in derselben Reihenfolge auf.«

»Bei dieser Gelegenheit sind auch einige Versuche über die Wirkung des Conyrins angestellt worden. Bei Fröschen bewirkte Injection von 0.01 g Anaesthetie, ohne aber die Beweglichkeit zu beeinträchtigen, keine krampfartigen Bewegungen.«

»Auf ein Kaninchen von 1.600 k Gewicht machte 0.1 g Conyriu, unter die Rückenhaut gespritzt, innerhalb 22 Minuten keinen merklichen Eindruck. Ebenso blieb eine zweite Dosis von 0.1 g während fernerer 22 Minuten ohne Erfolg. Nach einer dritten Dosis von 0.1 g war die Empfindlichkeit der Haut deutlich herabgesetzt, die Beweglichkeit aber vollkommen erhalten und normal. Nach einigen Minuten schlief das Thier wie in tiefer Narkose. Nach 3 Stunden war der Tod eingetreten.«

Durch die Ueberführung einer unzweifelhaften Pyridinbase in Coniin ist die Synthese des letzteren der Verwirklichung um einen Schritt näher geführt. Es bedarf nunmehr nur noch der Umwandlung des Pyridins in das Orthopropylpyridin (Conyriu). Man kann nicht daran zweifeln, dass dieselbe auf dem Wege gelingen wird, welcher mit Erfolg bei der Alkylierung des Anilins eingeschlagen worden ist. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf das Anilin oder, was dasselbe ist, des Alkohols auf die Chlorhydrate, bei sehr hohen Temperaturen, hab' ich eine grosse Reihe höherer Homologe des Anilins gewonnen. Die Alkylierung vollzieht sich in dem Falle so leicht, dass der Process

bereits eine umfassende industrielle Verwerthung gefunden hat¹⁾. Indem Ladenburg²⁾ diese in der Anilinreihe erprobte Methode auf das Pyridin anwendete, ist es ihm gelungen, höhere Homologe dieser Base zu gewinnen. Bis jetzt hat er nur das Aethylpyridin beschrieben, es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass sich auf demselben Wege auch die Propylpyridine werden gewinnen lassen. Allein die Synthese des Coniins wird sich vielleicht noch einfacher durch die Einwirkung des Propyljodids bei hoher Temperatur auf das Piperidin bewerkstelligen lassen.

In dieser Richtung angestellte Versuche sind noch nicht zu einem Abschlusse gelangt; ich möchte aber schon heute Hrn. P. Ehestädt, der mich mit grossem Eifer und seltenem Geschick bei Ausführung derselben unterstützt, meinen besten Dank aussprechen.

211. A. Onufrowicz: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrìchlorid, Benzal- und Benzylchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Radziszewski unternahm ich das Studium der Einwirkung von Kupfer auf diese Substitutionsprodukte, welche entstehen, wenn in der Fettgruppe des Toluols ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden. Im Nachfolgenden stelle ich die Resultate dieses Studiums zusammen.

I. Die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrìchlorid.

Als Material benutzte ich das von Kahlbaum bezogene Benzotrìchlorid; nach mehrmaliger Fraktionirung von 1 kg des käuflichen Chlorids erhielt ich circa 400.0 g einer Fraktion, die bei 211—215° C. überdestillirte und die ich zu meiner Arbeit verwendete.

100.0 Benzotrìchlorid, vermischt mit einem gleichen Quantum gepulverten Kupfers³⁾, erwärmte ich 10 Stunden lang im Wasserbade bis 100°; die Reaktion verlief, unter geringer Ausscheidung von Salzsäure, sehr ruhig. Nach Beendigung derselben restirte im Kolben eine feste Masse, deren Oberfläche mit einem geringen Quantum einer

¹⁾ Bei Versuchen, über welche demnächst berichtet werden soll, habe ich in dem industriellen Methylierungsproducte des Anilins auch das bis jetzt nur sehr wenig bekannte Tetramethylanilin (Amidotetramethylbenzol) aufgefunden.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte XVI, 2059.

³⁾ Durch Reduktion des Kupferoxyds im Wasserstoffstrom erhalten

dunklen, öligen Flüssigkeit bedeckt war. Nach Absonderung der letzteren extrahirte ich die Masse mit siedendem Alkohol. Nach Abkühlung dieser Lösung schied sich aus derselben ein körniger, mit Kupfersalz verunreinigter Körper aus. Die Extrahirung mit Alkohol gelang nur schwer unter Zeitverlust, und da nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation noch grosse, bis 2 mm lange Kryställchen im Kolben sichtbar waren, so benutzte ich Benzol, in dem sich auch die besagten Krystalle sofort auflösten. Nach dem Verdampfen des Benzols drückte ich die schmutzige Krystallmasse mit Fliesspapier aus und krystallisirte dieselbe aus siedendem Toluol um. Bei sehr langsamer Abkühlung der Lösung setzten sich am Boden des Gefässes gut geformte, ziemlich grosse, farblose Kryställchen mit Diamantglanz ab, die mehrmals aus Toluol umkrystallisirt, constant bei 162° schmolzen, d. i. bei derselben Temperatur, bei welcher auch das auf gewöhnliche Weise dargestellte Tolantetrachlorid schmilzt.

Die Analyse ergab:

1. aus 0.138 g der Substanz 0.246 g AgCl,
2. » 0.130 g » » 0.2327 g » .

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_4$
	I.	II.	
Cl	44.85	44.45	44.37 pCt.

Weiterhin ergaben bei der Elementaranalyse:

0.3025 g Substanz 0.582 CO_2 , 0.1055 H_2O ,

somit:

	Gefunden	Berechnet
C	52.46	52.50 pCt.
H	3.86	3.12 »

Die Reaktion verlief somit nach der Gleichung:



Da das Resultat der Reaktion mit dem von Hrn. Hanhart²⁾ angeführten nicht übereinstimmte, der wie bekannt Tolandichlorid erhalten haben soll, beschloss ich, in demselben Mengenverhältnisse, wie es Hanhart angegeben (40 Theile Benzotrichlorid auf 100 Theile Kupfer), die Arbeit zu wiederholen. Demzufolge vermischte ich 10 g auf $100^{\circ}C$. erwärmtes Benzotrichlorid mit 25 g Kupferpulver und erwärmte die Mischung mehrere Stunden hindurch im Wasserbade. Die Reaktion verlief sehr ruhig unter langsamer Ausscheidung von gasförmiger Salzsäure, und in dem langen Ansatzröhrchen bildeten sich kaum merkbare

¹⁾ Ich muss bemerken, dass nach meinen Beobachtungen auch CCl_4 beim Erwärmen mit Kupfer bei $120^{\circ}C$. reichliche Mengen von C_2Cl_6 liefert.

Br. Radziszewski.

²⁾ Diese Berichte XV, 898.

Spuren von langen, spinnenwebeartigen, dünnen Kryställchen. Nach dem Erkalten extrahirte ich die festgewordene Masse mit Benzol. Nach Verdampfung desselben verblieb ein gewissermaassen mit schwarzem Pech vermischter Krystallbrei, der den charakteristischen, zu Thränen reizenden Geruch des Benzylchlorids besass. Möglichst durch Ausdrücken mit Fliesspapier gereinigt, krystallisirte ich das Ganze anfangs aus Benzol, später aus Alkohol (in welchem sich die Krystalle nur sehr schwer lösen) um, und überzeugte mich, dass das gänzlich gereinigte Produkt bei derselben Temperatur wie das auf gewöhnliche Weise erhaltene Tolantetrachlorid schmilzt.

Weiterhin erwärmte ich 30 g Benzotrighlorid im Wasserbade mit einer gleichen Quantität Kupfer, extrahirte die erhaltene Masse mit Alkohol, dann mit Benzol, und theilte nach dem Verdampfen des Letzteren das erhaltene krystallinische Produkt in zwei Theile. Aus dem einen erhielt ich Kryställchen, die bei 162° schmolzen, den zweiten unterwarf ich (wie Hanhart) der Destillation. Dieselbe fing bei 80° C. an; — der bei 250° C. übergehende Antheil wurde fest und lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren ein Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen $139-140^{\circ}$ C. liegt.

Daraus wäre zu schliessen, dass Hanhart bei der Destillation des rohen Produktes das Tolandichlorid eigentlich als Zersetzungsprodukt des ursprünglich entstandenen Tolantetrachlorids erhielt. Um dies zu constatiren, unterwarf ich das auf gewöhnliche Weise hergestellte Tolantetrachlorid einer Destillation. Hierbei schied sich Salzsäure aus, im Kolben blieb eine geringe Menge harzartiger, halb verkohlter Masse zurück und in der Vorlage sammelten sich: eine auch bei künstlicher Abkühlung nicht fest werdende Flüssigkeit, — und ein fester Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt bei $142-143^{\circ}$ C., also bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkte des Tolandichlorids entspricht, schmolz.

Auch muss ich hier bemerken, dass Tolantetrachlorid mit Kupfer erwärmt Tolandichlorid giebt. Als ich nämlich 10 g Tolantetrachlorid mit einem gleichen Quantum Kupfers bis 160° erwärmte, erhielt ich im Halse des Kolbens eine bedeutende Menge farbloser Krystalle mit dem Schmelzpunkte 62° C., deren Analyse Nachstehendes ergab:

■ 0.051 g Substanz ergaben $\text{CO}_2 = 0.12525$, $\text{H}_2\text{O} = 0.02125$.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$
C	66.97	67.47 pCt.
H	4.62	4.01 „

II. Einwirkung von Kupfer auf Benzalchlorid.

Benzalchlorid mit einer gleichen Quantität Kupfer im Wasserbade 12 Stunden lang (bis zu 100° C.) erwärmt, bildete eine feste Masse,

welche ich mit Toluol extrahirte. Nach Verdampfen des Letzteren und Umkrystallisiren des Restes aus Alkohol erhielt ich lange, seiden-glänzende, blättrige, gelbliche Krystalle, die bei 180° schmolzen und bei der Analyse Folgendes ergaben:

0.1265 g Substanz lieferten 0.1440 g AgCl, also Cl = 28.16 pCt., anstatt der berechneten 28.28 pCt.

Somit verlief hier die Reaktion nach der Gleichung:



III. Einwirkung von Kupfer auf Benzylchlorid.

Die Reaktion, die hier stattfand, bietet ein besonderes Interesse dar.

Nach der Analogie mit den angeführten sollte dieselbe nach der Gleichung:



verlaufen, d. h. Dibenzyl liefern. Doch behauptet Zincke, welcher sich schon damit beschäftigte, dass »ein fester, harzartiger, zur Untersuchung wenig geeigneter Kohlenwasserstoff entsteht«.

Beim Erwärmen von 35 g Benzylchlorid im Wasserbade (bis 100° C. während 10 Stunden), im offenen Kolben mit der gleichen Menge Kupferpulver bemerkte ich keine Reaktion. Nun schmolz ich circa 20 g Benzylchlorid und Kupfer in ein Glasrohr ein und erhitzte das Gemisch 12 Stunden lang im Luftbade bis 150—160° C. Nach dem Herausnehmen des Rohres zeigte sich, dass das Kupfer nur wenig angegriffen war; darüber befand sich eine farblose, bläulich fluorescirende Flüssigkeit. Diese unterzog ich einer Destillation, bei welcher ich das Ganze in fast ganz gleiche Theile, nämlich a) 130—170°, b) 170—190° und c) 190—295° theilte. Im Kolben blieb eine geringe Menge eines harzartigen Restes.

Die Fraktion 190—295° C. ergab nach dem Abkühlen eine farblose, krystallinische Masse, die ich nach Ausdrücken mit Fließpapier aus heissem Alkohol umkrystallisirte. Es resultirten farblose, bis 2 cm lange, stark glänzende Nadeln, deren Geruch an Dibenzyl erinnerte und die bei 53° C. schmolzen. Die wiederholt in derselben Weise vorgenommene Reaktion ergab stets dasselbe Resultat — und aus der Analyse dieser Krystalle folgt zweifellos, dass dieselben Dibenzyl sind, denn

0.203 g Substanz gaben $\text{CO}_2 = 0.6860$, $\text{H}_2\text{O} = 0.1495$,

somit

C 92.16 und H 8.17 pCt.,

und

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ verlangt C 92.31 und H 7.69 pCt.

Um die Reaktion genauer zu erforschen, erwärmte ich im offenen Kolben (im Asbestbade Temperatur 150—160°) gleiche Mengen Benzyl-

chlorid und Kupfer 2 Stunden hindurch. Die Reaktion verlief unter Ausscheidung von Salzsäure ziemlich rasch. Nach dem Abkühlen stellte sich der Inhalt des Kolbens als eine harzige, zähe Masse dar, die in Alkohol nur wenig löslich war. Nun bediente ich mich des Benzols, nach dessen Verdampfen ein zähes, gelbliches, bläulich opalisirendes Harz resultirte, das der Destillation unterworfen, ein dunkelbraunes, unangenehm riechendes Liquidum ergab.

Fast ganz ebenso ging die Reaktion auch dann vor sich, als ich den Kolben mittelst eines Chlorcalciumröhrchens — sodass also nur die trockne Luft Zutritt hatte — verschloss. Ueber der Kupferschicht fand sich eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, die zwischen 110—360° destillirte; im Kolben blieb ausserdem eine bedeutende Menge des harzartigen Restes zurück. Das Destillat wurde nach dem Abkühlen nicht fest, — nur im Halse des Destillirkölbchens bemerkte ich Spuren der farblosen, krystallinischen Nadeln.

Als ich aber Benzylchlorid und Kupfer ebenfalls in gleichen Mengen von 110°—140° C. in trockner Kohlendioxidatmosphäre erwärmte, wobei schon bei 107° die Ausscheidung von Salzsäure anfing, und nach beendeter Reaktion die oberhalb des Kupfers befindliche Flüssigkeit der Destillation unterwarf, so erstarrte die zwischen 250 bis 280° C. übergehende Fraktion und lieferte Krystalle, die unzweifelhaft Dibenzyl sind. Gleiche Resultate erhielt ich beim Erwärmen von 20 g Benzylchlorid mit 5 g Kupfer in trockner Luft; — 10 g Benzylchlorid mit 5 g Kupfer in feuchter Kohlensäureatmosphäre; — 10 g Benzylchlorid mit 7 g Kupfer in trockner Sauerstoffatmosphäre und endlich 6 g Benzylchlorid mit 3 g Kupfer im offenen Kolben.

In allen diesen Fällen erwärmte ich die Mischung bis auf 110 resp. 140°. Die erhaltene Masse extrahirte ich mit Alkohol, nach dessen Verdampfen ich den Rest der Destillation unterwarf und stets verhältnissmässig bedeutende Quantitäten eines unzweifelhaft die Eigenschaften des Dibenzyls zeigenden Körpers gewann.

Ich bin daher der Meinung, dass bei Anwendung von verhältnissmässig geringer Quantität Kupfer stets Dibenzyl entsteht. Ist aber Kupfer im Ueberschuss und hat die Luft freien Zutritt, so geht die Reaktion in der von Zincke angezeigten Richtung vor sich.

Dass die Wirkung der Luft auf die Oberfläche des Kupfers in diesem Falle als decidirend zu betrachten ist, beweist gewissermaassen der Umstand, dass, wenn ich 20 g Benzylchlorid mit 10 g Kupfer erwärmte (welch' Letzteres in den Kolben derart hineingeschüttet wurde, dass es ein Häufchen bildete, dessen Spitze über der Oberfläche der Flüssigkeit hervorragte), ich neben Dibenzyl eine bedeutende Menge einer harzigen, zähen Masse erhielt, die vielleicht als ein Derivat des Dibenzyls zu betrachten wäre.

Lemberg. Laboratorium des Hrn. Prof. Radziszewski. 1884.

212. Br. Radziszewski und J. Schramm: Ueber die künstliche Bildung eines Terpens.

(Eingegangen am 12. April.)

Die künstliche Bildung der Terpene verspricht viel Interesse, sowohl wegen der starken Verbreitung derselben im Pflanzenreiche, als auch wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Körpern der aromatischen Reihe. Die bis jetzt künstlich dargestellten Terpene wurden aber meistens aus verschiedenen Campherarten oder deren Abkömmlingen erhalten, also aus Körpern, die den Terpenen selbst nahe stehen, und deren Constitution ebenfalls wenig erforscht ist. Wir haben den Versuch gemacht, ein Terpen aus dem Oxyisoamylamin darzustellen, dem voraussichtlich durch Phosphorsäureanhydrid die Elemente von 1 Molekül Wasser und Ammoniak entzogen werden können.

Das zur Darstellung der genannten Base verwendete Fuselamylen wurde einer wiederholten sehr sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen und der bei 35—37° C. siedende Antheil, der also größtentheils aus Trimethyläthylen bestand, nach der Methode von Carius in das entsprechende Chlorhydrin verwandelt. Eine concentrirte Lösung der unterchlorigen Säure dazu anzuwenden erwies sich unzweckmässig, weil dabei das Amylen verbrannt wird; eine ziemlich gute Ausbeute erzielt man aber bei Anwendung einer verdünnten Lösung, wie dieselbe durch Einwirkung stark verdünnter Salpetersäure auf eine Chlorkalklösung und nachherige Destillation des Produktes erhalten wird. Wurtz erhielt beim Erhitzen des Amylenchlorhydrins mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade und beim Füllen der alkoholischen Lösung des Einwirkungsproduktes mit Platinchlorid ausser dem Platinsalz des chlorwasserstoffsäuren Oxyisoamylamins auch das Platinsalz einer Valerylbase $C_5H_9NH_2$. Beim Behandeln des genannten Einwirkungsproduktes mit Kalihydrat hatte er das Oxyisoamylamin isolirt, während der Rückstand, der nicht überdestillirte, zu einer krystallinischen Masse erstarrte¹⁾. Wir haben das Amylenchlorhydrin mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 110—120° C. erhitzt. Das Produkt wurde hernach mit Kalihydrat behandelt, die abgeschiedene ölarartige Flüssigkeit in Aether gelöst und mit kohlen-saurem Kali entwässert. Nach Abdestilliren des Aethers blieb ein dickflüssiger Rückstand von stark alkalischer Reaction, der bei 140—270° C. destillirte, ohne einen Rückstand zurückzulassen. Bei wiederholter Destillation des Produktes wurden zwei Basen isolirt, nämlich das Oxyisoamylamin und das Dioxyisoamylamin $(C_5H_{11}O)_2NH$; die Valerylbase, C_5H_9N , konnte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen

¹⁾ Compt. rend. 68, 1434 u. 1504; Ann. Suppl. 7, 89—92.

nicht erhalten werden. Wir lassen hier die Analysen und die Eigenschaften der beiden Basen folgen.

Das Oxyisoamylamin, $C_5H_{11}O \cdot NH_2$, ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	58.66	58.25 pCt.
H	12.88	12.62 »

Es ist eine öartige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und einem Geruch, der an frisch geschnittenes Kraut erinnert; bei $14^{\circ}C$. besitzt sie ein spezifisches Gewicht von 0.9265 und siedet bei $157-159^{\circ}C$. Sie löst sich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, mit Säuren verbindet sie sich unter Erwärmen. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}NO \cdot HCl)PtCl_4$, welches schon von Wurtz analysirt wurde, ergab 31.61 pCt. Platin anstatt 31.63 (Pt = 194.4). Dasselbe krystallisirt leicht aus Wasser, und bei langsamer Krystallisation kann man es in ziemlich grossen orangerothern Krystallen erhalten.

Das Dioxyisoamylamin, $(C_5H_{11}O)_2NH$, ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	64.03	63.49 pCt.
H	12.35	12.17 »

Die Base ist dickflüssig wie Glycerin, stark alkalisch und besitzt den Geruch des Oxyisoamylamins; bei $14^{\circ}C$. besitzt sie ein spec. Gewicht von 0.9500 und siedet bei $249-251^{\circ}C$. Sie erstarrt auch im Kältegemisch bei $-20^{\circ}C$. nicht. Wie das Oxyisoamylamin löst sie sich in Wasser, Alkohol und Aether und verbindet sich mit Salzsäure unter Erwärmen, aber weder das Platindoppelsalz noch die Verbindung der chlorwasserstoffsäuren Base mit Goldchlorid konnten krystallinisch erhalten werden; beim Eindampfen trocknen beide Doppelsalze amorph ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkt auf das Oxyisoamylamin sehr energisch ein und die ganze Masse erwärmt sich so stark, dass dabei ein Theil des Einwirkungsproduktes überdestillirt. Man liess deshalb die Base nur in ganz kleinen Portionen und tropfenweise zu dem in einem Destillirkolben befindlichen Phosphorsäureanhydrid zufließen, indem gleichzeitig für gute Kühlung Sorge getragen wurde. Das nach beendigter Einwirkung abdestillirte Produkt war stickstofffrei und ging bei $40-280^{\circ}C$. über, die grösste Menge destillirte aber bei 150 bis $170^{\circ}C$. Weil der niedrigst siedende Antheil nur einen ganz kleinen Theil des Produktes ausmachte, so konnte aus ihm keine Flüssigkeit von ziemlich constantem Siedepunkt isolirt werden, dieselbe besass aber einen ätherischen und zugleich lauchartigen Geruch und ging mit Brom direkt eine ölige Verbindung ein, enthielt also wahrscheinlich ein Valerylen. Die Menge des über $200^{\circ}C$. übergehenden Antheiles, welcher wahrscheinlich ein Sesquiterpen enthielt, war ebenfalls gering.

Die bei 155—165° C. übergelende Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung eines Terpens ziemlich übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆
C	87.88	88.23 pCt.
H	12.52	11.76 „

Die Flüssigkeit riecht stark nach Terpentinöl, absorbiert lebhaft Sauerstoff aus der Luft und wird dabei immer dickflüssiger, endlich wird sie zu einer klebrigen Masse und verharzt. Offenbar verläuft die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf das Oxyisoamylamin nach der Gleichung:



Wir erinnern daran, dass Bouchardat beim Erhitzen des aus rohem Finselamylon dargestellten Valerylens auf 250—260° C. ein Divalerylen vom Siedepunkt 180° C. und andere höher siedende flüssige und harzige Condensationsprodukte erhielt (Bl. 33, 24). Wegen der geringen Ausbeute an dem von uns dargestellten Terpen konnten andere Eigenschaften desselben nicht ermittelt werden, und grössere Mengen des zur Synthese angewendeten Materials sind nur ziemlich mühsam zu beschaffen.

Lemberg, im März 1884. Universitätslaboratorium.

213. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber eine neue Bildungsweise der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Milchsäure und Brenztraubensäure verhalten sich zu einander wie ein secundärer Alkohol zum entsprechenden Keton,



Es war also vorauszusehen, dass sich Milchsäure, vermöge ihrer Alkoholnatur, zu Brenztraubensäure werde oxydiren lassen. Die Reaktion schien um so leichter ausführbar zu sein, als bekanntlich bei der Einwirkung von Brom auf Milchsäure Tribrombrenztraubensäure gebildet wird.

Auf folgende Weise ist es uns in der That gelungen, Brenztraubensäure aus Milchsäure zu erhalten. Je 20 g krystallisirten milchsauren Kalkes wurden in 1 L Wasser gelöst und allmählich mit 200 ccm 4procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Oxydation wurde in

der Kälte vorgenommen und verlief langsam. Wir filtrirten vom Braunstein ab, übersättigten die Lösung mit Schwefelsäure und schüttelten mit Aether aus. Der Aether hinterliess eine syrupförmige Säure, welche wir destillirten. Der bei 160—170° übergehende Antheil gab die bekannten Reaktionen der Brenztraubensäure mit Eisenvitriol und mit Barytwasser.

Bei einem anderen Versuche destillirten wir die gebildete Säure ab und sättigten das Destillat mit Baryumcarbonat. Die Lösung des Barytsalzes bräunte sich beim Eindampfen. Auf Zusatz von Alkohol fiel aus der Lösung ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Das an der Luft getrocknete Salz entsprach der Formel des brenztraubensauren Baryums, $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	44.0	43.3 pCt.
2H ₂ O	10.4	10.8 »

Verhalten der Brenztraubensäure. Gelegentlich unserer Beschäftigungen mit dieser Säure ist uns eine charakteristische Reaction derselben aufgestossen, die merkwürdiger Weise bis jetzt ganz unbekannt geblieben ist. Brenztraubensäure reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die Reaction verläuft absolut wie beim Acetaldehyd. Berzelius hat amorphes und krystallisiertes brenztraubensaures Silber dargestellt und analysirt. Er giebt zwar an, dass die wässrige Lösung des Silbersalzes beim Sieden Kohlensäure und Kohlenstoffsilber abscheide, aber das krystallisirte Salz reinigte er durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser!

Erwärmt man Brenztraubensäure mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade, so erfolgt sofort Reduktion von Silber mit Spiegelbildung. Gleichzeitig schäumt die Flüssigkeit stark, augenscheinlich in Folge von Kohlensäureentwicklung. Aus der heissfiltrirten Lösung krystallisirt essigsäures Silber. (Gefunden in diesem Salze Ag = 65.1 pCt., berechnet für $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 64.7$ pCt.). Die Ausbeute an Silberacetat ist so gross, dass die Reaction offenbar fast glatt in folgender Weise verläuft:



Dieses Verhalten brachte uns auf die Vermuthung, die Brenztraubensäure möchte sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ebenso zerlegen lassen, wie es von Erlenmeyer an der Milchsäure nachgewiesen ist:



Dies ist nun in der That der Fall. Wir erhitzen 1 Theil Brenztraubensäure mit 6 Theilen 10 procentiger Schwefelsäure im Rohr

5 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt hatte sich etwas dunkel gefärbt und enthielt kleine Mengen Harz. Beim Oeffnen des Rohres entwich mit Heftigkeit Kohlensäure. Wir übersättigten die Lösung schwach mit Soda und destillirten. Das Destillat gab eine sehr starke Reaktion auf Aldehyd.

Brenztraubensäure giebt bekanntlich einen Niederschlag mit überschüssigem Barytwasser. Die Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser angerührt und mit Kohlensäure gesättigt und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat reducirt schwach ammoniakalische Silberlösung, aber ohne Spiegelbildung. Die rückständige barythaltige Lösung gab aber einen starken Silberspiegel. Das vom Barytniederschlage erhaltene Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt und ebenfalls destillirt. Auch hier reducirt das Destillat schwach Silberlösung und ohne Spiegelbildung. Die rückständige Lösung gab aber wieder einen starken Silberspiegel.

Durch einen Gegenversuch überzeugten wir uns, dass eine mit Soda schwach übersättigte Brenztraubensäurelösung beim Destilliren kein Destillat liefert, das Silberlösung reducirt.

Das leichte Zerfallen der Brenztraubensäure in Kohlensäure und Aldehyd, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, scheint uns den Schlüssel zu geben zu vielen Reaktionen der Brenztraubensäure. Die auffallende Leichtigkeit, womit dieser Körper Condensationen eingeht — wir erinnern nur an sein Verhalten gegen Baryt — dürfte wahrscheinlich auf eine solche Abspaltung von Aldehyd zurückzuführen sein.

St. Petersburg. Technologisches Institut.

214. K. E. Schulze: Ueber α - und β -Methylnaphtalin.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Jahre 1870 stellte Fittig¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von α -Bromnaphtalin und Jodmethyl das α -Methylnaphtalin dar, im Jahre 1880 gewann Reingruber²⁾ ein Methylnaphtalin aus Steinkohlentheeröl, das er wegen seines höheren Siedepunkts und des bei -18° liegenden Schmelzpunktes für verschieden von dem von Fittig dargestellten hielt und β -Methylnaphtalin nannte. Ich habe vor einiger Zeit die Untersuchung der hochsiedenden An-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 375.

theile des Steinkohlentheeröls in Angriff genommen und erlaube mir, der Gesellschaft in Kürze die bis heut erhaltenen Resultate zu unterbreiten.

Von etwa 200 bis 300° siedendes Theeröl (Kreosotöl) wurde durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure von Phenolen, Aminen u. s. w. befreit und darauf der fraktionirten Destillation unterworfen. Reingruber hatte das Naphtalin durch Ausfrieren entfernt; ich zog der mit dem Auspressen stets verbundenen Verluste wegen vor, es durch Destillation möglichst von den höher siedenden Theilen zu trennen, was mir auch ohne Schwierigkeit gelang. Das schliesslich erhaltene Produkt war ein farbloses, stark lichtbrechendes, kaum merklich blau fluorescirendes Oel vom specifischen Gewicht 1.006 bei 15°, das von 139—142° (Zincke'sches Therm. i. D.) vollkommen überging. Als ich das Oel in eine Kältemischung brachte, erstarrte es zu meinem Erstaunen schon bei 2° zu einer harten Krystallmasse, die erst bei 9° wieder völlig geschmolzen war. Ich brachte die auf 0° abgekühlte Masse zur Reinigung der ausgeschiedenen Krystalle auf einen gekühlten Trichter und saugte mit der Pumpe die anhaftende Flüssigkeit möglichst ab. Durch nachheriges scharfes Auspressen zwischen erkalteten Platten stieg der Schmelzpunkt auf 22° und erhöhte sich dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol auf 32.5°, wo er sich nicht weiter veränderte. Die Analyse des Körpers zeigte, dass hier ein Methylnaphtalin vorlag.

Substanz: 0.2927 g.

CO₂ : 0.9976 g = C : 0.2721 g

H₂O : 0.1890 g = H : 0.0210 g.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀	Gefunden
C	92.96	92.96 pCt.
H	7.04	7.17 »

Dieses Methylnaphtalin krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen, dem Naphtalin ähnlichen, etwas fettglänzenden Blättern von gewürzhaftem, etwas kratzendem Geruch und brennendem Geschmack, die einen Schmelzpunkt von 32.5° haben und einen Siedepunkt von 241 bis 242° (Zincke'sches Therm. i. D.) zeigen.

Da die Theorie nur zwei verschiedene Methylnaphtaline voraussehen lässt und das von Fittig gewonnene α -Methylnaphtalin ein bei -18° noch flüssig bleibendes Oel darstellt, so musste dies β -Methylnaphtalin sein, und das von Reingruber so benannte Produkt musste, falls es ein reiner, einheitlicher Körper war, mit dem von Fittig dargestellten identisch sein.

Bis jetzt habe ich folgende Verbindungen in reinem Zustande dargestellt:

Picrinsäure- β -Methylnaphtalin.

Uebergiesst man β -Methylnaphtalin mit der berechneten Menge kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung, erhitzt zum Sieden und lässt erkalten, so erhält man die Pikrinsäureverbindung des β -Methylnaphtalins in schön ausgebildeten, tiefgelben, radial von einem Punkt ausgehenden Nadeln, die bei 115° schmelzen.

α -Nitro- β -Methylnaphtalin.

Das β -Methylnaphtalin nitriert sich ausserordentlich leicht schon mit verdünnter Salpetersäure. Das reinste Produkt erhielt ich folgendermaassen: Das β -Methylnaphtalin wurde mit der berechneten Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36 übergossen und tüchtig damit durchgeschüttelt. Das Gemisch erhitzt sich dabei von selbst. Nach vollendeter Einwirkung fügt man unter stetem Umrühren in dünnem Strahl oder kleinen Antheilen ein der angewandten Salpetersäure gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt schliesslich bis fast zum Sieden. Das erhaltene Nitroprodukt erstarrt beim Abkühlen krystallinisch; durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol (wobei ein schwer lösliches, noch nicht näher untersuchtes α -Dinitro- β -methylnaphtalin vom Schmelzpunkt 206° zurückbleibt, das durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol in feinen, stark lichtbrechenden, fast farblosen Nadeln gewonnen wird) erhält man es in breiten, dünnen, schwach gelben Nadeln, die sich am Licht oberflächlich grau färben und einen Schmelzpunkt von 81° zeigen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Substanz: 0.3635 g.

CO₂: 0.9452 g = C: 0.2578 g

H₂O: 0.1620 » = H: 0.018 »

	Ber. für C ₁₁ H ₉ NO ₂	Gefunden
C	70.58	70.91 pCt.
H	4.81	4.95 »

Das α -Nitro- β -methylnaphtalin destillirt bei einem Druck von 40 mm unzersetzt, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt tritt aber theilweise Wasserabspaltung und Verharzung ein.

α -Methylnaphtalin.

Das von dem β -Methylnaphtalin abgesaugte Oel wurde durch mehrmaliges Abkühlen bis auf -15° und schnell erfolgendes Filtriren im ebenso stark gekühlten Doppeltrichter möglichst von allen krystallisirbaren Substanzen befreit. So gereinigt zeigte es einen Siedepunkt von $240-243^{\circ}$. Bei der Elementaranalyse erhielt ich anfangs fast 1 pCt. zu wenig Kohlenstoff und erhitzte daher das Oel gemäss der Angabe Reingruber's einige Zeit mit fein zerschnittenem Natrium

auf 240°. Hierdurch verlor das Oel nur minimale Mengen von Verunreinigungen, ergab aber bei der folgenden Analyse gut stimmende Zahlen:

Substanz: 0.4270 g.

CO₂: 1.4576 g = C: 0.3975 g

H₂O: 0.2843 » = H: 0.0316 »

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀	Gefunden
C	92.96	93.09 pCt.
H	7.04	7.40 »

Das flüssige Methylnaphtalin zeigt so gereinigt einen unveränderten Siedepunkt von 240—243°, riecht angenehm aromatisch, bricht das Licht ziemlich stark und zeigt keine Fluorescenz mehr.

Da der Siedepunkt des α -Methylnaphtalins von Fittig zu 231 bis 232° angegeben ist, so hielt ich einen direkten Vergleich des synthetisch bereiteten α -Methylnaphtalins mit dem aus Theer gewonnenen für nothwendig. Bei der Darstellung¹⁾ dieses Körpers nach Angabe Fittig's erhielt ich nur 5 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch genügte die Menge von 5 g reinen Materials vollständig zur Feststellung des Siedepunktes, den ich abweichend von den Angaben Fittig's ebenfalls bei 240—242° (Zincke'sches Therm. i. D.) fand. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das im Theer gefundene flüssige Methylnaphtalin identisch mit dem von Fittig synthetisch bereiteten, also α -Methylnaphtalin, ist. Die übrigen Eigenschaften stimmen durchaus mit den Angaben Fittig's überein. Mit Salpetersäure erhält man ein flüssiges Nitroprodukt, das beim Abkühlen auf -15° dickölig wird, aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt es nicht ohne Zersetzung, bei einem Druck von 40 mm dagegen geht es leicht als röthlich gelb gefärbtes Oel über.

Bemerken muss ich noch, dass auch das α -Methylnaphtalin (sowohl das synthetisch bereitete, wie das aus Theer gewonnene) mit Pikrinsäure eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 116° krystallisirende Verbindung giebt, die auch schon von Ciamician²⁾ erhalten und beschrieben ist.

Vergleicht man die von mir gewonnenen Resultate mit denen Reingruber's, so geht deutlich hervor, dass Reingruber weder β -Methylnaphtalin noch reines α -Methylnaphtalin in Händen gehabt hat, denn mit Salpetersäure erhielt er aus seinem Methylnaphtalin ein

¹⁾ Bromnaphtalin giebt mit Pikrinsäure eine in schönen, derben, kanariengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 131° krystallisirende Verbindung.

²⁾ Diese Berichte XI, 272.

Harz, mit Pikrinsäure keine Verbindung, mit Brom Massen von theeriger Beschaffenheit u. s. w. (Ich erhielt aus dem Gemisch der beiden Methylnaphtaline mit einem Molekül Brom ein wesentlich von 297 bis 300° übergehendes farbloses Oel.)

Mit der Darstellung von Derivaten der beiden Methylnaphtaline bin ich noch beschäftigt; auch die höheren Homologen des Naphtalins gedenke ich in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen und hoffe ich, bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Mannheim, 12. April 1884.

215. N. Menschutkin: Ueber die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen der organischen Säuren.

(Eingegangen am 15. April.)

Die Ammonsalze der organischen Säuren verlieren beim Erwärmen ein Molekül Wasser und gehen in Amide über. Diese Reaktion kann quantitativ verfolgt werden, indem man das Ammonsalz bei Gegenwart von Amid mit alkoholischem Natron und Phenolphthaleïn alkalimetrisch bestimmen kann (diese Berichte XVI, 321). Das Erwärmen des Ammonsalzes geschah in kleinen Glasröhrchen im Glycerinbade bei verschiedenen Temperaturen, oder im Anilin- oder Nitrobenzoldampf. In bestimmten Zeitintervallen wurden die Glasröhrchen auf die sich bildende Amidmenge untersucht.

Die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen beginnt erst über 100°, zunächst recht langsam, beschleunigt sich aber so wie die Temperatur höher steigt. Bei allen Temperaturen, mehr oder weniger rasch, stellt sich ein Gleichgewicht ein, die Reaktion ist durch eine Grenze begrenzt. Der allgemeine Gang dieser Reaktion, sowie dessen graphische Darstellung bei verschiedenen Temperaturen sind vollkommen analog der Bildung zusammengesetzter Aether aus einem Alkohol und einer Säure. Um diesen allgemeinen Charakter der Amidbildung zu demonstrieren, gebe ich eine Serie der Versuche über die Bildung des Acetamids aus Ammonacetat bei 155° ausgeführt. Die Zahlen bedeuten Procente des Acetamids.

1 Stunde	4 Stunden	8 Stunden	12 Stunden	24 Stunden
50.9	78.1	80.0	80.0	80.6
72 Stunden	144 Stunden	192 Stunden	216 Stunden	240 Stunden
81.0	81.6	81.6	81.5	81.6.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche wird im Journal für praktische Chemie erscheinen; hier fasse ich kurz nur die Resultate in folgenden zwei Tabellen zusammen: die erste giebt die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung der Säuren, also die Amidmenge, die zu Ende der ersten Stunde gebildet wird; die zweite Tabelle giebt die Grenzen der Amidirung bei verschiedenen Temperaturen.

Anfangsgeschwindigkeiten der Amidbildung.

		bei 125°	bei 140°	bei 155°	bei 182.5°	bei 212.5°
Ameisensaures	Ammon	23.41	—	57.46	—	—
Essigsäures	»	6.33	21.36	50.90	78.62	82.83
Propionsäures	»	—	—	50.93	—	—
Buttersäures	»	—	—	42.46	—	82.24
Isobuttersäures	»	0	17.20	37.09	74.32	81.51
Capronsäures	»	4.74	—	48.17	76.07	80.78
Benzoësäures	»	—	—	0.75	—	—
Phenyllessigsäures	»	—	—	36.4	—	—
Anissaures	»	—	—	3.8	—	—

Grenzen der Amidbildung.

		bei 125°	bei 155°	bei 182.5°	bei 212.5°
Ameisensaures	Ammon	52.22	—	—	—
Essigsäures	»	75.10	81.46	82.82	84.04
Propionsäures	»	—	84.71	84.26	85.43
Buttersäures	»	—	84.13	—	Zersetzung
Isobuttersäures	»	77.87	84.67	83.79	Zersetzung
Capronsäures	»	78.08	84.33	Zersetzung	Zersetzung
Benzoësäures	»	—	?	—	—
Phenyllessigsäures	»	—	81.5	—	—
Anissaures	»	—	?	—	—

Die Hauptresultate kurz zusammengefasst sind die folgenden:

In der Tabelle der Anfangsgeschwindigkeiten der Amidbildung sieht man recht deutlich den Einfluss der Temperatur hervortreten, bei deren Erhöhung die Geschwindigkeit der Amidbildung stark beschleunigt wird. Jedoch wird die letztere vollkommen von der Isomerie der Säuren beherrscht: die Amide der primären Säuren bilden sich am raschesten, die der secundären Säuren langsamer, die der tertiären Säuren sehr langsam. Die aromatischen Säuren folgen derselben Regel: die primäre Phenyllessigsäure hat fast die gleiche Geschwindigkeit der Amidbildung als die primären Grenzsäuren, wohingegen die tertiären Benzoësäure und Anissäure äusserst kleine Geschwindigkeiten zeigen. Bei gleicher chemischer Struktur scheint die Geschwindigkeit zu fallen während das Molekulargewicht steigt. Unter allen untersuchten Säuren hat die Ameisensäure die grösste Geschwindigkeit.

Gehen wir zur Tabelle der Grenzen über. Entgegen dem, was man bei der Aetherbildung beobachtet, verändert sich die Grenze der Amidbildung mit der Temperatur, und wird höher beim Steigen der letzteren. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit und die Grenze der Amidbildung werde ich in meiner ausführlichen Arbeit specieller eingehen. Die Isomerie der Säuren scheint keinen Einfluss auf deren Grenze auszuüben. Die Grenzen der Amidirung der Buttersäure und der Isobuttersäure fallen fast zusammen. Zu bemerken ist, dass die tertiären aromatischen Säuren (Benzoesäure, Anissäure) so langsam sich amidiren, dass ich überhaupt kaum eine Bildung von 10 pCt. Amid bei ihnen erreichen konnte; die Phenyl-essigsäure hingegen amidirt sich normal. Unter allen untersuchten Säuren zeigte die Ameisensäure die kleinste Grenze.

Verglichen mit den Schlüssen, den Einfluss der Isomerie und des Molekulargewichts der Säuren betreffend, die ich bei der Untersuchung der Aetherbildung machte, ergibt sich deren vollkommene Identität mit den oben angezeigten Regelmäßigkeiten. Es übt somit die Isomerie der chemischen Verbindungen denselben Einfluss bei verschiedenen Reaktionen aus; weitere Versuche sollen zeigen, ob dieser Satz für alle Reaktionen gültig ist.

Petersburg, April 1884.

216. S. M. Losanitsch: Ueber Chlorderivate des Dibromdinitromethans.

[Mitgetheilt in der Sitz. d. serb. gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Dibromdinitromethan, über welches ich früher eine Mittheilung gemacht habe¹⁾, lassen sich nach einander die beiden Bromatome durch Chlor ersetzen.

Chlorbromdinitromethan, $\text{CClBr}(\text{NO}_2)_2$. Ich habe gezeigt, dass sich Dibromdinitromethan mit Alkalihydraten zu salzartigen Verbindungen $\text{CBrM}'(\text{NO}_2)_2$ umsetzt. Wenn man durch die wässrige Lösung des Kaliumsalzes $\text{CBrK}(\text{NO}_2)_2$ Chlor leitet, scheidet sich Chlorbromdinitromethan als ölige Flüssigkeit aus. Das Oel wurde mit Calciumchlorid getrocknet und analysirt. Die Analyse bestätigt die obige Formel.

	Theorie	Versuch
Cl	16.17	16.18 pCt.
Br	36.45	36.60 »
N	12.76	12.45 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 471.

Chlorbromdinitromethan ist eine gelbliche schwere Flüssigkeit von erstickendem Geruch; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von rothen Dämpfen; in Wasser löst es sich nicht, in Alkohol ist es leicht löslich. Mit Alkalihydraten setzt es sich zu salzartigen Verbindungen um, wobei sich das Bromatom gegen das Metall umtauscht: $\text{CClM}(\text{NO}_2)_2$. Das Kaliumsalz habe ich bekommen, indem ich zu der alkoholischen Lösung des Chlorbromdinitromethans Kaliumhydrat zusetzte; nach einigen Stunden scheidet sich das Salz in grossen gelben Krystallen aus. In warmem Wasser löst sich dieses Salz leicht, im Alkohol ist es wenig löslich; es explodirt bei 145° . Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
Cl	19.89	19.63 pCt.
K	21.85	21.23 „

Dichlordinitromethan, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)_2$. Diese Verbindung habe ich aus dem letzterwähnten Kaliumsalze erhalten, indem ich auf dessen wässrige Lösung Chlor einwirken liess. Die Verbindung scheidet sich als schwere ölige Flüssigkeit, von erstickendem, dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch ab. Die Chlorbestimmung stimmt mit der Formel überein; Chlor gefunden 40.10 pCt., berechnet 40.57 pCt.

Dichlordinitromethan wurde zuerst von Maignac dargestellt, indem er das Chlornaphtalin ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$) mit Salpetersäure destillirte [Ann. d. Chemie] ¹⁾.

Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule zu Belgrad.

217. W. C. Brögger und G. Flink: Krystallsystem des Berylliums.

(Eingegangen am 16. April.)

Beryllium krystallisirt nach unserer Untersuchung im hexagonalen System und zwar in der holoëdrischen Abtheilung desselben. Axenverhältniss circa = $a:c = 1:1.5802$, berechnet aus dem Winkel der basischen Fläche oP zur Pyramide $\text{P} = 118^\circ 43\frac{1}{2}'$. Die beobachteten Formen sind an Material, welches von den HHrn. L. F. Nilson und O. Pettersson dargestellt wurde: ∞P , $\infty\text{P}2$, oP , P ; an Material, welches durch die Vermittlung des Hrn. O. Pettersson von Hrn. T. S. Humpidge erhalten wurde, ausserdem bisweilen die Pyramide $\frac{1}{2}\text{P}$. Die Krystalle sind theils prismatisch ausgezogene hexagonale Prismen mit Basis, theils tafelfartig nach der Basis. Sie

¹⁾ Beilstein, organ. Chemie, 119.

sind stark glänzend mit stahlgrauer Farbe. Die Grösse der Krystalle ist nur ganz winzig, indem die Flächen zum Theil nur eine Breite von 0.005—0.001 mm zeigten. — Von Interesse ist es, dass die Krystalle vom Beryllium vollkommen holoëdrisch ausgebildet sind und zwar ganz übereinstimmend an dem von L. F. Nilson und O. Pettersson und an dem von T. S. Humpidge auf andere Weise dargestellten Material; es ist dies eine wichtige Analogie mit Zink, welches wahrscheinlich auch holoëdrisch krystallisirt.

Stockholm, 13. April 1884.

218. Paul Toennies und Adolf Staub: Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfurbutylen.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Furfurbutylen, über welche der Eine von uns in einer kurzen Notiz berichtet hat¹⁾, haben wir einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen. Das dazu nöthige Material stellten wir uns auf folgende Weise dar:

Isobuttersäureanhydrid.

Dies Anhydrid ist zuerst von M. Markownikoff²⁾ erhalten, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Isobutylchlorid aus Phosphoroxychlorid und Natriumisobutyrat. Wir benutzten die Angaben M. Linnemann's³⁾ über die Darstellung von Buttersäureanhydrid und erhielten bei Anwendung folgender Methode die beste Ausbeute:

600 g Isobuttersäure, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, wurden mit 350 g Phosphortrichlorid unter Umschütteln vermischt, gemäss der Gleichung: $3\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + \text{PCl}_3 = 3\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{P}(\text{OH})_3$. Die Flüssigkeit trübte sich bald und nach mehrstündigem Stehen hatte sich die phosphorige Säure als dickes Oel zu Boden gesetzt, von dem die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Diese wurde auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, um die Reaktion zu vollenden, es entwickelte sich etwas Salzsäure und nach mehrstündigem Stehen hatte sich noch ein kleiner Theil phosphoriger Säure abgeschieden. Die abgegossene Flüssigkeit wurde hierauf der Destillation unterworfen, zuerst übergahendes Phosphortrichlorid und Isobutter-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1511.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 501.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 179.

säurechlorid besonders aufgefangen bis 90° C. und noch einmal fraktionirt, sodann die ganze übergelassene Menge von 90° C. bis zu den letzten Antheilen. Dieses Gemenge von Isobuttersäurechlorid und -anhydrid wurde mit 400 g Isobuttersäure am aufsteigenden Kühler in einem möglichst grossen Kolben 12 Stunden lang erhitzt, so dass die Masse gerade eben siedete. Hierbei blieb der obere Theil des Kolbens kalt, so dass der Verlust an Chlorid durch die entweichende Salzsäure möglichst vermieden war.

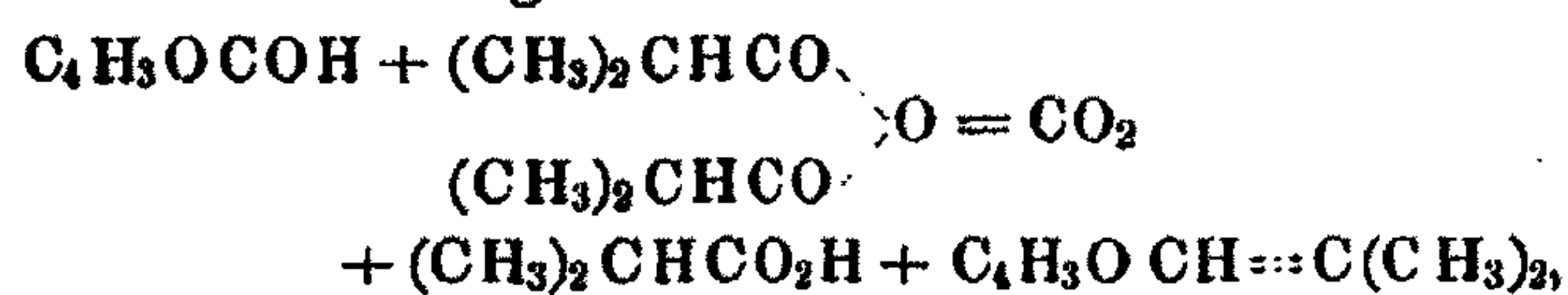
Es entwichen Ströme von Salzsäuregas, die Flüssigkeit färbte sich dunkel und wurde später destillirt. Zuerst destillirten Isobuttersäurechlorid und Isobuttersäure, welche zusammen bis 154° C. aufgefangen wurden, sodann die Säure mit dem Anhydrid, welches Gemisch bis 174° aufgefangen und noch einmal fraktionirt wurde, schliesslich das Anhydrid von 174—182° C. Die zuerst übergegangenen Antheile wurden noch zwei Mal in derselben Weise auf das Anhydrid verarbeitet. Schliesslich wurden 700 g Anhydrid vom Siedepunkt 175 bis 182° erhalten, entsprechend 78 pCt. der theoretischen Ausbeute. Dieses Anhydrid enthält nur sehr wenig Säure, da es mit kohlensaurem Kalk oder doppelkohlensaurem Natron geschüttelt momentan nur eine sehr geringe Menge Kohlensäure entbindet. Wir benutzten diese Gelegenheit, um eine genaue Bestimmung des Siedepunktes anzustellen. Nach 3maligem Fraktioniren destillirte die Hauptmenge constant bei 181½° C., bei einem Barometerstand von 734 mm (Thermometer im Dampf bis 100° C.), diese Temperatur muss also als Siedepunkt des reinen Anhydrids angesehen werden. Eine Bestimmung des specifischen Gewichts ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Pyknometers	10.3417
» » » mit Wasser	14.7086
» » » mit Anhydrid	14.5232,

woraus das specifische Gewicht des Anhydrids sich berechnet zu 0.9574, die Wägungen wurden bei einer Temperatur von 16.5° C. ausgeführt.

Furfurbutylen.¹⁾

300 g Furfurol, 700 g Isobuttersäureanhydrid, 400 g frisch geschmolzenes gepulvertes essigsaures Natron wurden 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte X, 1364.

wurde die braune Masse mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging in reichlicher Menge Furfurbutylen über, welches nach dem Trocknen constant bei 153° C. siedete. Eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode im Benzoësäureamylätherdampf ausgeführt, gab folgendes Resultat:

0.1144 g Substanz verdrängten 23.1 ccm Luft, gemessen bei 15° C. und 730 mm Barometerstand, woraus sich berechnet $D = 4.27$, die Theorie verlangt $D = 4.22$.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichts des Furfurbutylens führte zu der Zahl 0.9509 bei einer Temperatur von 14.5° C.

Zu den früher angegebenen Eigenschaften¹⁾ fügen wir noch hinzu, dass es sich beim Aufbewahren dunkel färbt und schliesslich eine dicke Masse bildet, aus der sich durch Destillation kein Furfurbutylen wieder gewinnen lässt.

Die von Baeyer und Toennies¹⁾ zuerst aufgestellte Formel des Furfurbutylens: $C_4H_3OCH::CHCH_2CH_3$, lässt sich nach den Untersuchungen von Fittig²⁾ und Konrad³⁾ über die Natur der nach der Perkin'schen Reaktion entstehenden Condensationsprodukte nicht mehr aufrecht erhalten und betrachten wir deshalb die Formel: $C_4H_3OCH::C(CH_3)_2$, als einen Ausdruck seiner Constitution.

Die nach der Gewinnung des Furfurbutylens zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch sich ein Oel abschied, das abgehoben und destillirt wurde. Zuerst ging Essigsäure über, sodann Isobuttersäure. In der Retorte blieb ein ziemlich beträchtlicher krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wurde. Analyse und Eigenschaften zeigten, dass es die von Baeyer erhaltene Furfuracrylsäure⁴⁾ war: $C_4H_3OCH::CH.CO_2H$. Der Schmelzpunkt lag bei 135° C.

0.2512 g gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	61.17	60.9 pCt.
H	4.32	4.34 "

Hieraus folgt, dass während der Reaktion das Isobuttersäureanhydrid und essigsäure Natron sich theilweise umgesetzt haben im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte X, 1364.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 171.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 182.

⁴⁾ Diese Berichte X, 135.

Man kann deshalb bei Synthesen nach der Perkin'schen Reaktion das essigsäure Natron als Uebertragungsmittel nur anwenden, wenn man mit Essigsäureanhydrid selbst arbeitet, im Interesse der Ausbeute sowohl wie der Reinheit der darzustellenden Substanz.

Furfurbutylen und salpetrige Säure.

Man löst Furfurbutylen in der doppelten Menge Eisessig und giesst in 40—50 ccm dieser Lösung allmählich unter Umschütteln etwa das gleiche Volum einer gesättigten Natriumnitritlösung. Die Lösung wird erst grün, dann braun und erhitzt sich so, dass man Sorge zu tragen hat, dass keine Oxydation stattfindet. In diesem Falle, sowie nach normal verlaufener Reaktion, d. h. nach etwa einer halben Minute giesst man das Gemisch in eine gesättigte Sodalösung, es scheidet sich das Produkt rasch als gelbliche krystallinische Masse ab. Dieselbe ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird am besten aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so grosse, glänzende Tafeln, welche an der Luft undurchsichtig und eiweissartig werden und zerfallen. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

- 1) 0.2962 g Substanz gaben 0.5285 g Kohlensäure und 0.1345 g Wasser
- 2) 0.3483 g » » 0.6247 g » » 0.1632 g »
- 3) 0.1918 g » » 0.3413 g » » 0.0925 g »
- 4) 0.2346 g » » 0.4197 g » » 0.1067 g »
- 5) 0.2845 g » » 36 ccm Stickstoff bei 12.3° C. und 715 mm Barometerstand.

Für die Formel: $C_4H_3OCH \cdot C(CH_3)_2$ berechnen sich folgende



Werthe:

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	48.5	48.7	48.8	48.5	48.8	— pCt.
H	5.0	5.0	5.2	5.3	5.05	— »
N	14.1	—	—	—	—	14.05 »

Aus den Analysen geht hervor, dass der Körper seiner empirischen Zusammensetzung nach ein Additionsprodukt von Salpetrigsäureanhydrid und Furfurbutylen ist. Er schmilzt bei 94° C. und zersetzt sich bei 145—150° C. in rothe Dämpfe von N_2O_3 und Furfurbutylen, welches jedoch unter diesen Bedingungen fast ganz verharzt. Er löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser unverändert ausgefällt. Mit Phenol erhält man keine Farbenreaktion. Anilin und alkoholisches Kali geben beim Erwärmen schlecht charakterisirte Zersetzungsprodukte, Oxydationsmittel bewirken völlige Zerstörung. Zinn und Salzsäure dagegen wirken auf das Produkt leicht ein und geben gut charakterisirte Reduktionsprodukte.

Furfurbutylenoxyd.

Das Additionsprodukt wird fein gepulvert allmählich in eine gelinde erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen unter fortwährendem Umschwenken. Es löst sich leicht auf und in der abgegossenen Lösung befinden sich zwei Reduktionsprodukte, welche leicht von einander getrennt werden können. Das Eine ist ein Oel, welches beim Erhitzen mit den ersten Wasserdämpfen übergeht und so rasch isolirt wird. Dasselbe ist ziemlich löslich in Wasser und schwerer als dieses. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium siedet es bei 186° C. Es besitzt einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch und enthält keinen Stickstoff mehr. Es lässt sich unverändert aufbewahren.

Die Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

- 1) 0.344 g Substanz gaben 0.8773 g Kohlensäure und 0.2245 g Wasser
- 2) 0.172 g » » 0.4412 g » » 0.1089 g »

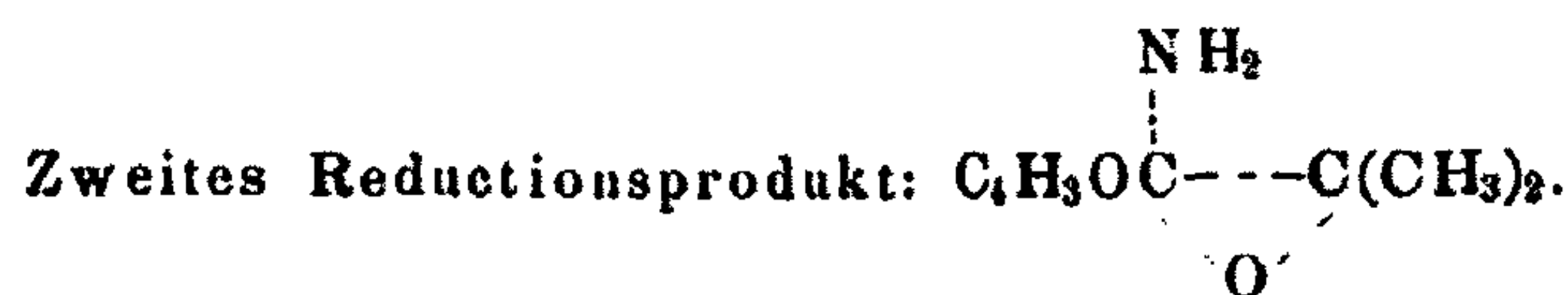
woraus sich die Zusammensetzung als Furfurbutylenoxyd ergibt.

Für $C_4H_3OCH \text{---} C \text{---} (CH_3)_2$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69.6	69.5	69.95 pCt.
H	7.2	7.2	7.05 »

Das Oel wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, ein Beweis, dass es keine Hydroxylgruppe enthält. Saures schwefligsaures Natron, Natriumamalgam, sowie Hydroxylamin, sind gleichfalls ohne Einwirkung, woraus hervorgeht, dass es auch kein Keton sein kann. Es bleibt also für das zweite Sauerstoffatom nur die Form des Aether- oder Oxydsauerstoffs übrig, welchem Gedanken wir in der obigen Formel Ausdruck gegeben haben.

Mit Brom, in Chloroform gelöst, erhält man ein prächtig krystallisirendes Tetrabromadditionsprodukt. Mit Anilin auf 235—250° erhitzt, erhält man ein basisches Condensationsprodukt.



Die vom Furfurbutylenoxyd befreite salzsaure Reduktionsflüssigkeit wird stark verdünnt und sodann mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die filtrirte Lösung vorsichtig eingedampft, giebt prächtige Krystalle eines salzsauren Salzes, die von dem mitgebildeten Salmiak leicht getrennt werden können. Sie lösen sich leicht in Wasser und

Alkohol und enthalten ein Molekül Krystallwasser, das über 100° C. entweicht. Die Analysen haben das merkwürdige Resultat ergeben, dass bei der Reduktion des Additionsproduktes mit Zinn und Salzsäure ein Wasserstoffatom abgespalten wird.

1) 0.2065 g Substanz gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.1265 g Wasser.

2) 0.4679 g Substanz gaben 0.7904 g Kohlensäure und 0.2882 g Wasser.

3) 0.288 g Substanz gaben 0.491 g Kohlensäure und 0.176 g Wasser.

4) 0.2615 g entwässert gaben 0.484 g Kohlensäure und 0.156 g Wasser.

5) 1.0885 g Substanz verloren bei 120° C. 0.0865 g Krystallwasser.

6) 0.1037 g Substanz brauchten 10.9 ccm Silberlösung, von welcher 1 ccm = 0.0016435 g Chlor entsprach.

7) 0.1282 g brauchten 13.3 ccm derselben Lösung.

8) 0.097 g brauchten 10.1 ccm derselben Lösung.

Diese Titrirungen wurden nach Volhard's Methode ausgeführt.

Gefunden in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	46.4	46.07	46.5	50.5	—	—	—
H	6.8	6.9	6.8	6.6	—	—	—
Cl	—	—	—	—	17.2	17.05	17.1.

Krystallisationswasser (Analyse 5) gefunden = 8.3 pCt.

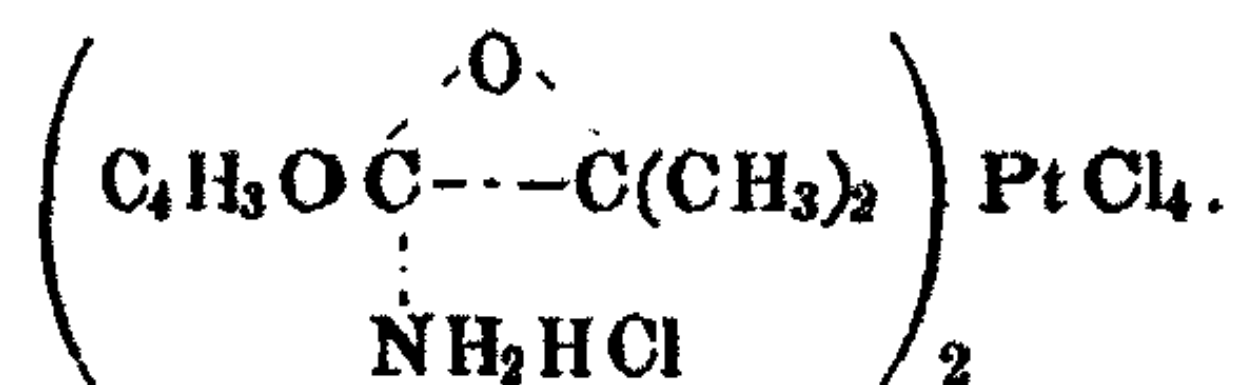
Die Formel:
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{C} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \vdots \\ \text{NH}_2\text{HCl} \end{array}$$
 verlangt der Theorie

nach:

C = 46.3 pCt., H = 6.75 pCt., Cl = 17.1 pCt., Krystallisationswasser = 8.67 pCt.

Das entwässerte Salz (Analyse 4) enthält theoretisch C = 50.7 pCt., H = 6.3 pCt.

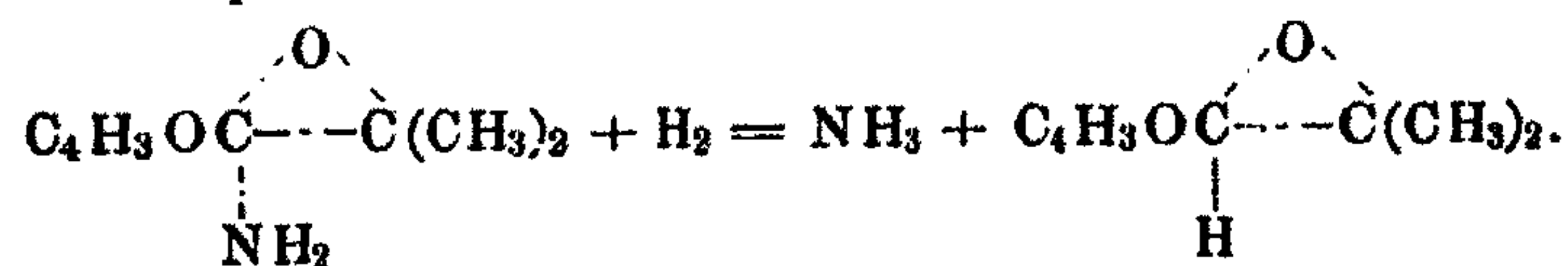
Vermischt man siedende Lösungen des salzsauren Salzes und von Platinchlorid, so erhält man ein prächtig krystallisirtes Doppelsalz, leicht löslich in heissem Wasser, von der Zusammensetzung:



0.1795 g Substanz hinterliessen 0.049 g Platin, berechnet 27.2 pCt. Pt, gefunden 27.3 pCt. Pt.

Die im Chlorhydrat enthaltene Basis ist eine primäre, wie der starke Carbylamingeruch beweist, welchen man auf Zusatz von Chloroform und alkoholischem Kali erhält. Neutrale Natriumnitritlösung bewirkt lebhaftige Stickstoffentwicklung, namentlich beim Erwärmen; der entstehende Alkohol ist krystallinisch.

Erhitzt man das Chlorhydrat mit Zinn und Salzsäure zum Sieden, so spaltet es sich in Salmiak und Furfurbutylenoxyd, welches mit den Wasserdämpfen destillirt:

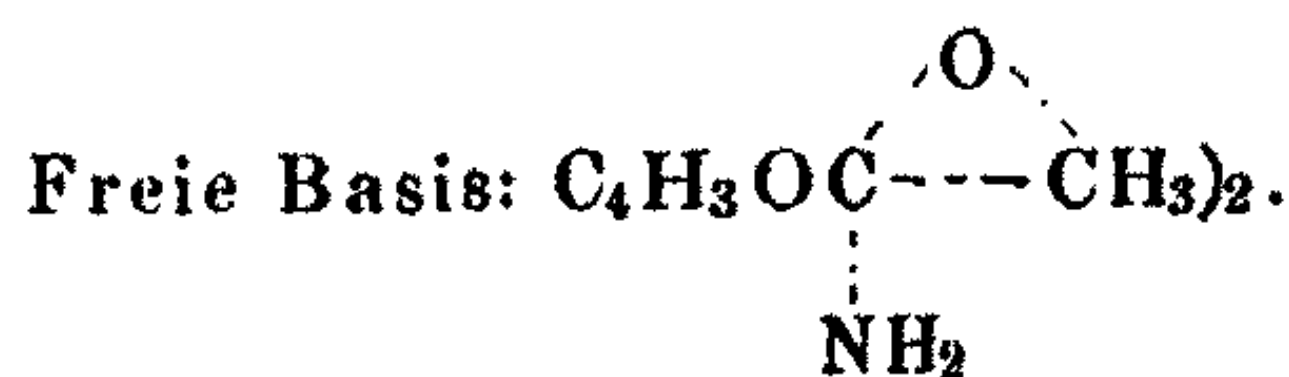


Diese Reaktion erklärt die Entstehung des Oxyds bei der Reduktion des Additionsproductes, sie beweist zugleich, dass der Sauerstoff im Oxyd wie in der Basis in der gleichen Weise gebunden ist und dass die Betrachtungen, welche hierüber beim Oxyd angestellt wurden, die gleiche Gültigkeit für die Basis haben.

Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Chlorhydrat ein Acetylderivat, das bei 305—310° fast unzersetzt destillirt und aus Benzol in hübschen Nadelchen erhalten wird, die bei 153° schmelzen. Es ist leicht löslich in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

0.2515 g Substanz gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.

Ber. für $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{OC} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{NHCH}_3\text{CO} \end{array}$		Gefunden
C	61.54	61.13 pCt.
H	6.65	6.5 "



Uebergiesst man das fein gepulverte Chlorhydrat mit einer möglichst concentrirten Aetzkalilösung, so scheidet sich die freie Basis in Form eines farblosen, in Wasser löslichen Oeles von schwachem Geruche ab. Mit Chloroform und alkoholischem Kali vermischt giebt sie eine kräftige Carbylaminreaktion. Mit Salzsäure bildet sie wieder das vorher beschriebene Chlorhydrat. Die Analyse ergab folgende Werthe:

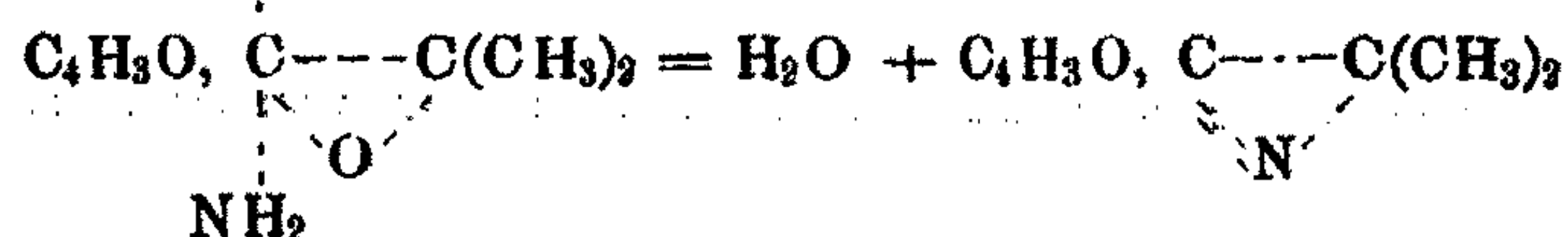
1) 0.3275 g Substanz gaben 0.754 g Kohlensäure und 0.2165 g Wasser.

2) 0.2795 g Substanz gaben 0.6365 g Kohlensäure und 0.19 g Wasser.

Die oben angegebene Formel

	Verlangt	Gefunden	
		I.	II.
C	62.7	62.8	62.1 pCt.
H	7.2	7.3	7.5 »

Die Basis destillirt zwischen 215—220° C., woraus hervorgeht, dass sie ein einfaches Derivat des Furfurbutylens ist. Sie destillirt auch leicht mit Wasserdämpfen. In beiden Fällen erleidet sie jedoch theilweise eine Wasserabspaltung, welche ebenso beim Stehenlassen der Basis freiwillig eintritt. Es wird dabei eine neue, schön krystallisirende Basis gebildet, deren Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Die neue Basis ist löslich in Wasser und leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sie krystallisirt prächtig aus allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab folgende Werthe:

- 1) 0.0695 g Substanz gaben 0.1815 g Kohlensäure und 0.0425 g Wasser.
- 2) 0.1517 g Substanz gaben 0.394 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.
- 3) 0.172 g Substanz gaben 0.452 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ verlangt theoretisch:

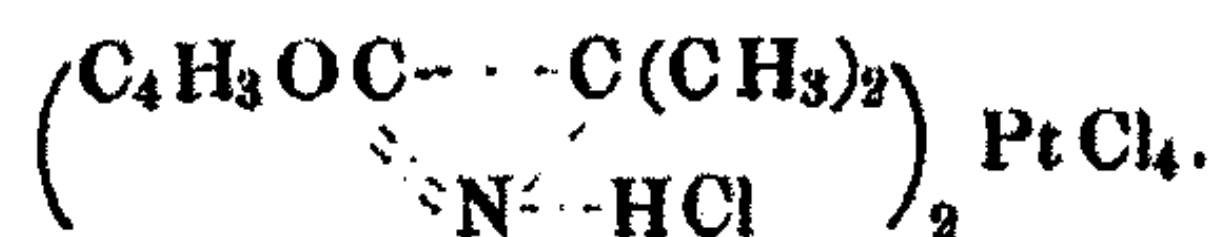
	Verlangt	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.1	71.2	70.8	71.6 pCt.
H	6.7	6.8	6.9	6.9 »

Erhitzt man die Basis mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 160° C., so bleibt sie unverändert, ein Beweis, dass sie eine tertiäre Basis ist. Von salpetriger Säure wird sie gleichfalls nicht angegriffen in salzsaurer Lösung. Sie schmilzt bei 142° C. und siedet zwischen 300—310° C. Eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode im Anthrachinondampf ausgeführt ergab folgende Werthe:

0.1109 g Substanz verdrängten 20.2 ccm Luft, gemessen bei 15° C. und bei einem Barometerstand von 726 mm. Für die obige Formel berechnet sich: $D = 4.67$, gefunden ist $D = 4.77$.

Merkwürdig ist hierbei, dass durch die neuentstandene Atomgruppierung $\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{---} \text{C} \text{---}$ der Siedepunkt um 90° C. höher gerückt ist, als jener der Mutterbase.

In Salzsäure löst sich die Basis leicht, destillirt aber aus dieser Lösung leicht mit Wasserdämpfen heraus. Fügt man Platinchloridlösung hinzu, so erhält man ein prächtig krystallisirendes Doppelsalz von der Formel:



0.2305 g Substanz hinterliessen 0.066 g Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 28.6	28.6 pCt.

Was die Constitution des Additionsproduktes anbetrifft, so verschieben wir deren Besprechung auf eine spätere Mittheilung. Die Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt.

219. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber Selensulfoxyd.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japan. Polytechnikums Tokio.)
(Eingegangen am 17. April.)

Wir zeigten in unserer Abhandlung über Tellursulfoxyd, in diesen Berichten im vorigen Jahre veröffentlicht, dass diese Substanz, TeSO_3 , die zuerst von Rudolph Weber erhalten wurde, in zwei Modifikationen, einer rothen und einer braunen, existirt. Wir geben jetzt das Resultat einer Prüfung des Selensulfoxyds, die wir ausführten, um zu entscheiden, ob auch dieses in zwei Formen existirt, wie uns dies früher erschienen war.

Weber hat das Selensulfoxyd in Poggendorff's Ann. 156, 531 beschrieben.

Wenn man flüssiges Schwefelsäureanhydrid zu pulverförmigem Selen bringt, so tritt sofort Verbindung unter Erwärmung ein. Das Selen verändert sich, sobald man es mit dem Anhydrid befeuchtet, in eine sehr dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit, die in dünnen Lagen durchscheinend ist, während der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid ganz farblos und unverändert bleibt. Nach ungefähr 10 Minuten erstarrt die grüne Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigt. Wir bereiteten es zur Analyse genau in derselben Weise vor, wie das Tellursulfoxyd.

Die Analyse der grünen Substanz ergab Zahlen, die mit Weber's Formel SeSO_3 stimmen.

Selen angewandt	0.3582
SO ₃ gefunden	0.3588
Summe	0.7170

Selensulfoxyd gefunden 0.7165.

In Procenten

	Gefunden	Berechnet
Se	49.99	49.69 pCt.
SO ₃	50.07	50.31 »

Das grüne Selensulfoxyd unterliegt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam einer Umwandlung, indem es farblos wird. Es kann jedoch eine Zeit lang auf 35° erwärmt werden, ohne dass eine Veränderung bemerkbar wird. So fanden wir wenigstens in mehreren Fällen und auch Weber bemerkt, dass es durch gelindes Erwärmen nicht zersetzt wird. Aber in einem Falle zersetzte sich die Substanz bei gewöhnlicher Sommertemperatur, ehe sogar noch der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid entfernt war. Wir können uns dieses verschiedene Verhalten nicht erklären, möchten aber bemerken, dass es in Uebereinstimmung ist mit dem von Weber und uns beobachteten Verhalten des Tellursulfoxydes.

Beim Erhitzen des Selensulfoxydes beginnt die Zersetzung bei 40°, indem die grüne Farbe sich in eine braune verwandelt und schweflige Säure entweicht, doch geschieht dies sogar bei 90° noch sehr langsam. Bei 120° jedoch und darüber tritt eine gleichmässige Entwicklung von schwefliger Säure ein, die Farbe ändert sich allmählich in ein helles Gelb und das Volumen der Masse wird etwas geringer. In dem Falle, in welchem schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Menge entwich, entwickelte sich später nur noch wenig, als die Masse bis zum Gelbwerden erhitzt wurde.

Steigert man die Hitze noch weiter, so wird die Farbe erst orange, dann roth und dunkelt schliesslich, bis sie zuletzt der von Selen gleich geworden ist. Es ist dann Selen zusammen mit seinem gewöhnlichen Oxyde vorhanden. Die Versuche, das dem von uns früher beschriebenen Tellurmonoxyde entsprechende Selenmonoxyd zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Wenn man langsam erhitzt und eine mässige Temperatur längere Zeit erhält, so verwandelt sich das Sulfoxyd im Vacuum fast vollkommen in eine amorphe, gelbe Masse. Bei schnellerem Erhitzen wird die Masse roth, ehe sie noch ganz gelb geworden ist und enthält dann eine viel grössere Menge Selen, als wenn die Erwärmung langsam geschieht.

Wir analysirten vier Präparate der gelben Substanz, in derselben Weise, wie wir in unserer Mittheilung über Tellursulfoxyd be-

geschrieben haben. II war langsamer erhitzt als I, und III wieder langsamer als II. Die letzte ist diejenige, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte.

	I.	II.	III.	IV.
Se	0.5318	0.6210	0.6700	0.3764
SO ₃	0.2612	0.3295	0.4137	0.3003
Summe	0.7930	0.9505	1.0837	0.6767
SeSO ₃	0.8256	0.9885	1.1300	0.7040
Differenz	0.0326	0.0380	0.0463	0.0273

Diese Zahlen stimmen nicht unter einander überein und zeigen ausserdem alle einen Ueberschuss von Sauerstoff, welcher durch die Differenz ausgedrückt ist. Trotzdem halten wir es für fast sicher, dass diese Darstellungen Gemische waren von einem gelben Selensulfoxyde mit Selen und Selendioxyd, aus folgenden Gründen.

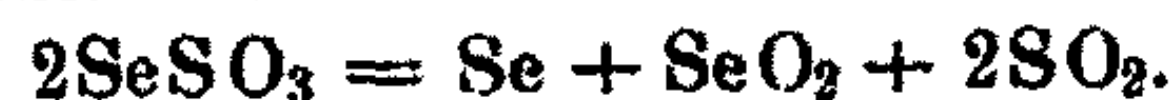
Die gelbe Masse zischt, wenn sie ins Wasser geworfen wird, gerade wie das grüne Sulfoxyd und die Tellursulfoxyde und ist daher eine Sulfurtrioxydverbindung; es erträgt eine Temperatur von 120° und sein Sulfurtrioxyd ist daher gebunden; es enthält kein grünes Sulfoxyd, wodurch seine Eigenschaften erklärt werden könnten und seine gelbe Farbe kann nicht von freiem Selen herrühren. Nach Weber wird das grüne Sulfoxyd beim Zerreiben gelb. Berechnet man ferner der obigen Annahme entsprechend, wieviel Procente Sulfoxyd, Selendioxyd und Selen in den Gemischen vorhanden seien, so erkennt man aus den Beziehungen, die die Resultate unter einander zeigen, ebenfalls, dass jene Annahme wahrscheinlich richtig ist. Schliesslich entsteht, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen werden, bei der Einwirkung von Seleniumselenchlorid auf Schwefelsäureanhydrid eine hellgelbe Substanz, welche augenscheinlich ebenfalls Selensulfoxyd ist.

Wir geben jetzt die berechneten Procente:

	I.	II.	III.	IV.
Selensulfoxyd	62.8	66.3	72.8	84.8
Selendioxyd	13.9	13.5	14.3	13.3
Selen	23.3	20.3	12.9	2.0

aus welchen sich verschiedenes Bemerkenswerthes erkennen lässt. Je allmählicher erhitzt worden war, desto mehr Sulfoxyd und desto weniger freies Selen enthielten die Darstellungen, während in allen Fällen das Selendioxyd so gut wie constant war.

In der vierten Darstellung muss viel Selendioxyd durch freies Schwefelsäureanhydrid gebildet worden sein, denn aus Selensulfoxyd allein würde ebensoviel Selen frei gemacht werden, als im gebildeten Selendioxyd enthalten ist.

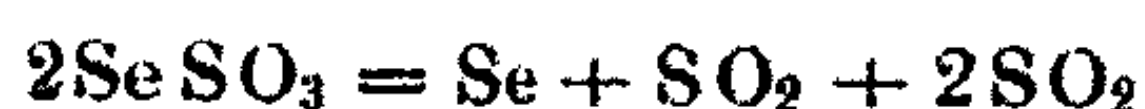


Nun hatte sich gerade beim vierten Experiment schweflige Säure in Menge gebildet, ehe der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid entfernt war. Bei den anderen Darstellungen, besonders bei der ersten und zweiten, ist das freie Selen in grösserer Menge vorhanden, als der obigen Formel entspricht.

Die Ursache, dass das Selendioxyd in nahezu constanten Mengen vorhanden ist, ist nicht ganz klar und bei der Form, in der wir unsere Resultate dargestellt haben, mag dieser Umstand sogar als ein zufälliges Zusammentreffen erscheinen. Bezieht man aber den Sauerstoff auf eine constante Menge Selen, so bleibt seine Menge immer noch beinahe constant:

	I.	II.	III.	IV.
Se	100	100	100	100
SO ₃	49	53	62	79
O	6	6	7	7

Der grosse Ueberschuss von freiem Selen bei der ersten und zweiten Darstellung zeigt, dass Selensulfoxyd sich, wenigstens theilweise, in Selen und Schwefelsäureanhydrid wieder zersetzen muss. Wir werden dadurch zu der Ansicht gebracht, dass Selensulfoxyd sich nicht sofort nach der Formel



zersetzt, sondern allein in Selen und Schwefelsäureanhydrid und dass ein Theil des letzteren auf noch unzersetztes Selensulfoxyd unter Bildung der beiden Dioxyde einwirkt:



gerade so wie der Ueberschuss des Schwefelsäureanhydrides in Versuch IV gewirkt haben muss. Lässt man die Temperatur rasch steigen, so entweicht viel Schwefelsäureanhydrid, bei allmählicher Steigerung aber nur sehr wenig. So scheint beim dritten Versuch, bei welchem Selendioxyd und freies Selen beinahe in äquivalenten Mengen vorhanden sind, nur wenig Schwefelsäureanhydrid ohne vorherige Reduktion entwichen zu sein.

Beim Erhitzen des Sulfoxydes des basischeren Tellurs ist die Reduktion des Schwefelsäureanhydrides vollständig, indem sich ein eigenthümliches Telluroxyd von Anfang an bildet. In unserer Abhandlung über das Tellursulfoxyd führten wir an, dass bei der Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser mehr als die Hälfte des Tellurs in freiem Zustande abgeschieden wird, ohne damals eine Erklärung dafür geben zu können. Es liegt jetzt nahe, anzunehmen, dass sich das Tellursulfoxyd mit Wasser in freies Tellur und Schwefelsäure umsetzt.

Resultate. 1. Eine gelbe Modifikation des Selensulfoxydes ist nachgewiesen, aber nicht rein erhalten worden.

2. Selensulfoxyd zersetzt sich in der Wärme wieder in Selen und Schwefelsäureanhydrid.

3. Schwefelsäureanhydrid oxydirt Selensulfoxyd zu Selendioxyd und Schwefligsäureanhydrid.

4. Tellursulfoxyd giebt bei der Zersetzung mit Wasser Tellur und Schwefelsäure und diese reagiren zum Theil auf einander unter Bildung von schwefliger Säure und telluriger Säure.

220. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber die Reaktion zwischen Salzsäure und Selensulfoxyd.

(Eingegangen am 17. April.)

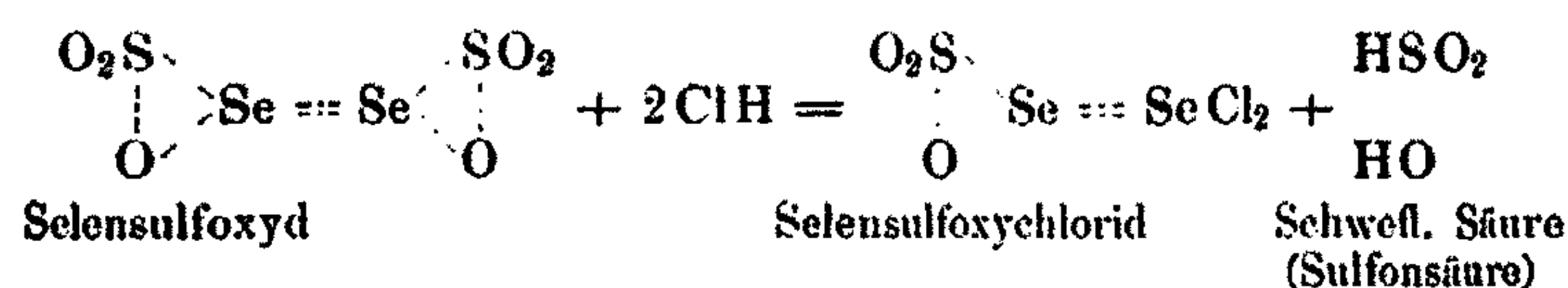
Es ist wohlbekannt, dass sich Selen in geringer Menge in Schwefelsäure unter Grünfärbung derselben löst. Dabei bildet sich ohne Zweifel Selensulfoxyd, SeSO_2 . Auf diese Lösung wirkt gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Farbenveränderung ein, die Reaktion wird aber bald durch das dabei gebildete Wasser verhindert. Wenn rauchende Schwefelsäure anstatt der gewöhnlichen angewendet wird, so schreitet die Reaktion ohne Störung fort, ausserdem löst sich das Selen auch leicht in der rauchenden Säure.

Lässt man die Salzsäure einwirken, so wird die Lösung langsam dunkelbraunroth und trübe, Tropfen einer dunkelrothen, schweren Flüssigkeit sinken zu Boden und allmählich wird die Lösung heller und schliesslich gelbbraun. Viel Salzsäure entweicht unabsorbirt und führt eine geringe Menge der rothen Flüssigkeit dampfförmig mit sich, im Anfange enthält sie auch beträchtliche Mengen schweflige Säure.

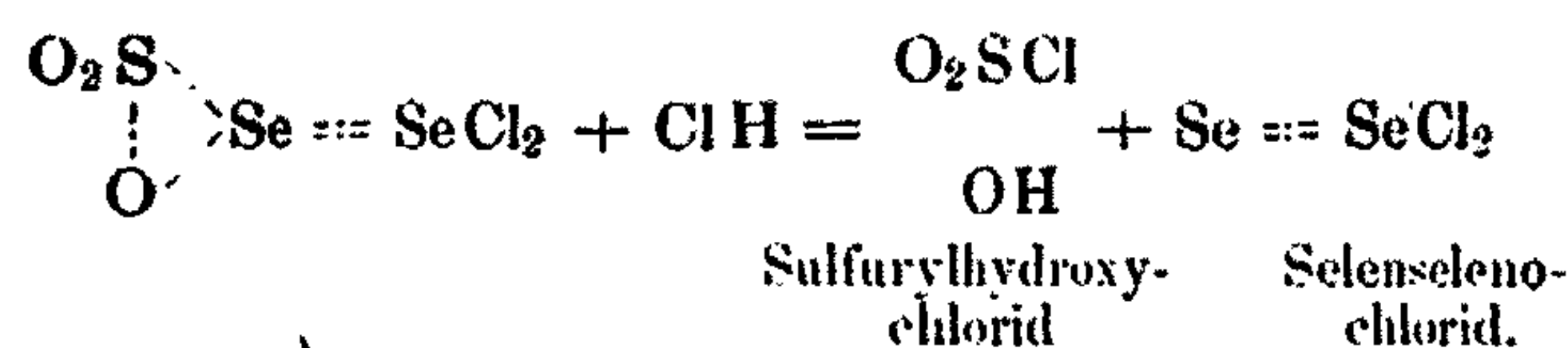
Die schwere, rothe Flüssigkeit ist Selenselenochlorid, Se_2Cl_2 . Die hellgelbbraune, rauchende Mutterlauge reagirt natürlich heftig mit Wasser, wobei etwas Selen niederfällt. Die Mutterlauge reagirt aber ebenfalls heftig mit gewöhnlicher Schwefelsäure und entlässt dabei Ströme von Salzsäuregas, welches nur von Sulfurylhydroxychlorid herkommen kann, denn nach Dewar und Cranston (Chem. News 20 und Watts Dict. 6) bildet Schwefelsäureanhydrid, wenn in genügender Menge in Schwefelsäure gelöst, mit Salzsäure das Hydroxychlorid, während andererseits nach S. Williams (Journ. Chem. Soc. 22) das

Hydroxychlorid von Schwefelsäure in grossem Ueberschusse zersetzt wird. Beckurts und Otto (diese Berichte II, 2058) drücken Zweifel an der Genauigkeit der Beobachtung von Williams aus, aber unsere eigenen, in dieser Mittheilung enthaltenen Beobachtungen bestätigen sie durchaus. Wir glauben aber, dass die Beständigkeit des Sulfurylhydroxychlorides in Gegenwart von Schwefelsäure weniger von der Menge, wie diese Chemiker annehmen, sondern mehr von der Temperatur abhängt. d. h. in der Kälte zersetzt Schwefelsäure das Hydroxychlorid und in der Wärme zersetzt Salzsäure die Pyroschwefelsäure.

Die Reaktion zwischen der schwefelsauren Lösung des Selenulfoxides und Salzsäure, welche in zwei Phasen vor sich geht, 1) Umwandlung der grünen Farbe der Sulfoxylösung in die rothe der Selenochloridlösung und 2) Ausscheidung des Selenochlorides und gleichzeitige Bildung des Sulfurylhydroxychlorids hat uns zu der folgenden Theorie geführt, welche den Thatsachen genau zu entsprechen scheint. Nach Verdopplung der Formel des Selenulfoxides haben wir die zwei Gleichungen:



und

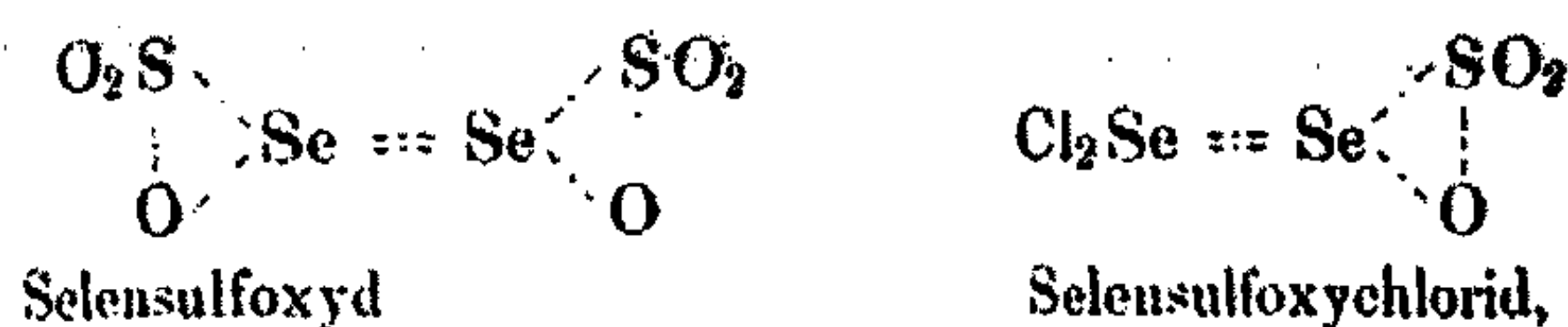


Selenselenochlorid ist in gewöhnlicher Schwefelsäure unlöslich und wird nicht von ihr angegriffen, es wird aber leicht von rauchender Schwefelsäure gelöst. Die Lösung hat eine grüne Farbe. Keine bemerkbare Erwärmung tritt ein und weder schweflige Säure noch Salzsäure werden entwickelt. Salzsäure bewirkt eine Aenderung der Farbe in der Lösung und schlägt daraus das rothe Selenochlorid nieder. Dies geschieht viel rascher, als in einer Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure.

Dies Verhalten des Selenselenochlorids stimmt genau mit der obigen Theorie überein. Die Constitution, die wir für das noch nicht isolirte Selenulfoxylchlorid angenommen haben, ist der des Selenulfoxides sehr nahe verwandt. Seine Zersetzung durch Salzsäure und die Abscheidung des Selenselenochlorids, weil kein Schwefelsäureanhydrid vorhanden ist, mit dem es sich verbinden könnte, folgen ungezwungen aus der Theorie.

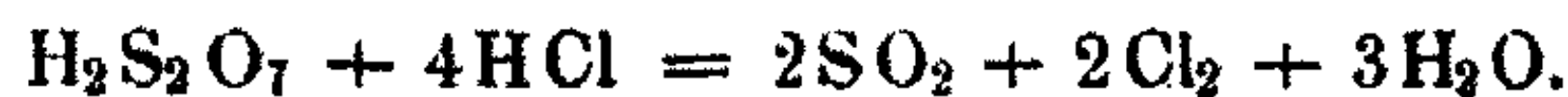
Es scheint gewiss, dass, wenn mehr Schwefelsäureanhydrid da ist, als zur Bildung des Selensulfoxyds gebraucht wird, die Salzsäure mit dem Ueberschuss des Anhydrides Hydroxychlorid bildet, nachdem sie alles Selensulfoxyd in Sulfoxychlorid verwandelt hat und ehe sie die letztere Substanz in eine neue Menge Hydroxychlorid und in Selenselenochlorid verwandelt hat.

Selen und sein Selenochlorid haben in drei Fällen dasselbe Verhalten. Sie sind kaum löslich in gewöhnlicher Schwefelsäure, sie lösen sich reichlich in rauchender Schwefelsäure und ihre Lösungen haben dieselbe grüne Farbe. Eine Erklärung dafür ergibt sich, wenn man den beiden Verbindungen, deren Lösung die grüne Farbe besitzt, analoge Constitution zuschreibt,



woraus sich ferner für Selenselenochlorid $\text{Se} \text{---} \text{SeCl}_2$ ergibt, analog dem Sulfurthiochlorid SSCl_2 , welche Formel Michaelis und Schifferdecker (diese Berichte V) für die Schwefelverbindung vorgeschlagen haben und zu welcher auch Thorpe's Forschungen (Journ. Chem. Soc. 37, 389) geführt haben. Da nach dieser Ansicht die Vereinigung des Selenselenochlorids mit Schwefelsäureanhydrid auf der latenten Affinität des zweiwerthigen Atoms Selen beruht, so sollte man erwarten, dass Sulfurthiochlorid ebenfalls sich mit Schwefelsäureanhydrid verbinden würde, Sulfurmonoxychlorid hingegen nicht. Dies scheint auch nach der Literatur über diesen Gegenstand der Fall zu sein, obgleich das Sulfurthiochlorid als wohlcharakterisirte Verbindung noch nicht beschrieben worden ist, denn die von Rose erhaltene Flüssigkeit kann als solche nicht angesehen werden.

Die hier besprochene Reaction ist sehr interessant als ein Beispiel einer neuen Art von Königswasser, in welcher Pyroschwefelsäure die Salpetersäure vertritt:



Wir können uns nicht als Entdecker dieser eleganten Methode der Bildung von Chloriden aus den Elementen betrachten, da bereits 1882 Heumann und Köchlin nachwiesen (diese Berichte XV, 420), dass Zinn und rauchende Schwefelsäure mit Salzsäure Zinntetrachlorid geben. Sie zeigten ferner, dass Sulfurylhydroxychlorid mit Schwefel Sulfurthiochlorid bildet. Unsere Versuche wurden angestellt, ehe wir ihre Arbeiten kannten.

Die Reaktion zwischen Schwefelsäureanhydrid und Selenselenochlorid. Wir haben einige Versuche über den Verlauf dieser Reaktion bei Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure gemacht. Da jedoch die Resultate derselben abweichend erscheinen von denen von H. Rose und von Clausnizer (diese Berichte XI, 2008), so bedürfen sie sorgfältiger Wiederholung, ehe sie als zuverlässig zu betrachten sind, wozu wir jetzt keine Gelegenheit haben. Wir glauben aber in einigen Monaten diese Arbeit wieder aufnehmen zu können.

Wir beschränken uns jetzt darauf, anzuführen, dass durch diese Reaktion zuerst eine unbeständige, grüne Flüssigkeit erhalten wird, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt, und dass dann eine Umsetzung in derselben vor sich geht, wobei sich ein hellgelber, krystallinischer Körper und andere Substanzen bilden, unter Verbrauch von mehr Schwefelsäureanhydrid und Bildung von schwefliger Säure in einiger Menge.

Die grüne Substanz ist wohl Selensulfoxychlorid, $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{SO}_3$, dessen Existenz in dieser Mittheilung angenommen wurde, sie kann aber auch das grüne Sulfoxyd in irgend einer Art von Lösung sein. Wir gehen jetzt nicht auf bereits erhaltene Einzelheiten ein, obgleich wir nicht glauben, dass die spätere Untersuchung dieses unbeständigen Körpers vollständigere Resultate geben wird.

Die Produkte der Umsetzung zwischen der grünen Flüssigkeit und Schwefelsäureanhydrid scheinen nach unseren Analysen aus gelbem Selensulfoxyd oder einer Verbindung desselben, aus Sulfuryloxychlorid, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, und aus dem ihm analogen Sulfoselenoxychlorid, SSeO_5Cl_2 , zu bestehen. Aber dann müssen wir im Irrthum sein, wenn unsere Vorgänger Recht haben, denn nach ihnen verbinden sich Selentetrachlorid und Schwefelsäureanhydrid zu SO_3SeCl_4 , das dem Sulfuroxytetrachlorid Millon's, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, analog ist, aber ganz verschieden von ihm darin, dass es beständig ist und daher nicht $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ liefert, besonders aber, dass es keine Selenverbindung liefert, in der das Selen sechswerthig auftritt, wie das in SSeO_5Cl_2 der Fall sein würde. Wir finden Schwierigkeiten, ob wir unsere eigenen Schlüsse gelten lassen oder sie verwerfen und wünschen daher sehr, diese Arbeit bald fortsetzen zu können.

221. Edward Divers und Masachika Shimose: Selen-selenochlorid.

(Eingegangen am 17. April.)

Mit Hilfe der Reaktion zwischen Salzsäure und einer Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure kann nun Selen-selenochlorid rein erhalten werden, was bisher nicht möglich war. Dass es in dieser Weise darstellbar sei, hätte man aus den vor Kurzem veröffentlichten Beobachtungen von Henmann und Köchlin über die Bildung von Zinntetrachlorid in ähnlicher Weise und von Sulfurthiochlorid aus Sulfurylhydroxychlorid und Schwefel vorhersehen können.

Berzelius bereitete Selen-selenochlorid durch Erhitzen von Selen mit seinem Tetrachlorid und Sacc durch Behandeln von geschmolzenem Selen mit Chlor und Sammeln des flüchtigen Antheils. (Watts, Dict. 6.) Wie man erwarten konnte, gaben die Analysen solcher Darstellungen Zahlen, die nicht mit der Theorie übereinstimmten (Jahresber. 1), denn dieses Chlorid kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, und da es durch Wärme zersetzt wird, so kann es auch durch dieselbe nicht in befriedigender Weise vom Tetrachlorid getrennt werden. Die von ihm gegebenen Beschreibungen zeigen auch, dass es, so erhalten, nichts weniger als rein war.

Leitet man Salzsäuregas durch eine Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure, so fällt das Selen-selenochlorid allmählich aus. Nachdem man es so erhalten, wird es gereinigt, besonders von einem Ueberschuss von Selen, indem man die Mutterlauge durch frische rauchende Schwefelsäure ersetzt, in welcher es sich rasch löst, um ein zweites Mal von durchströmendem Salzsäuregas ausgefällt zu werden. (Siehe die vorhergehende Mittheilung.) Man trennt nun von der zweiten Mutterlauge und digerirt mit trockenem Chlorkalium (unter Ausschluss feuchter Luft natürlich), um Spuren von Schwefelsäure zu entfernen. Davon decantirt, ist die Substanz rein.

Es ist eine schwere Flüssigkeit mit einer schönen tiefrothen Farbe, nicht braun, wie die bisherigen Angaben lauten. Es hat einen Geruch, der dem des Sulfurthiochlorid gleicht, aber nicht so stark ist und der nur in feuchter Luft durch Entwicklung von Salzsäure stechend wird.

Es hat die Eigenschaft, die man bei einigen wenigen anderen Flüssigkeiten auch findet, dass es die Oberfläche des Glases nicht berührt, ausgenommen, wenn dieselbe besonders rein ist.

Die Sprengel'sche U-Röhre zur Bestimmung des specifischen Gewichts musste daher etwas abgeändert werden. Die horizontalen Theile des Apparates wurden etwas nach aufwärts gebogen, so aber, dass das Ende der capillaren Röhre mit der Marke in der anderen Röhre gleich hoch blieb. Der Apparat fasste dann 6.924 g und bei

einer Temperatur der Luft von 17.5° ergab sich das specifische Gewicht zu 2.906.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimirt etwas in einer zugeschmolzenen Röhre bei warmem Wetter. Bei der Temperatur des Wasserbades entwickelt es einen dünnen orangefarbenen Dampf, der sich zu rothen Tropfen condensirt, was beweist, dass die Flüssigkeit zum Theil unverändert destillirt. Doch bewirkt Erwärmung Dissociation, das höhere Chlorid verflüchtigt sich und Selen häuft sich in der noch nicht verflüchtigten Flüssigkeit an.

Chloroform löst das Selenselenochlorid leicht, aber unter eigenthümlichen Umständen. Wenn sich die zwei Flüssigkeiten mischen, erscheint ein reichlicher rother Niederschlag von Selen, der aber beim Schütteln sofort verschwindet. Bei jedem neuen Zusatz von dem Selenchlorid erfolgt ein neuer Niederschlag, um sich sofort wieder aufzulösen. Die Lösung hat die Farbe des Selenselenochlorids und das Chloroform kann weggekocht werden, wobei das Selenchlorid zurückbleibt. Wenn dieses noch einmal mit frischen Mengen Chloroform behandelt wird, so treten dieselben Erscheinungen wieder ein. Behandelt man das Chloroform vorher lange Zeit mit Schwefelsäure, um sicher alle Feuchtigkeit zu entfernen, so wird dadurch in den Erscheinungen nichts geändert.

Wasserfreies Benzol verhält sich wie Chloroform, aber in viel geringerem Maasse. Es löst Selenselenochlorid leicht. Tetrachlorkohlenstoff giebt keinen Niederschlag von Selen. Es löst, ebenso wie Schwefelkohlenstoff, grosse Mengen des Chlorids.

Wir haben keine Erklärung für diese bemerkenswerthe momentane Dissociation des Selenselenochlorids gefunden, wobei ohne Zweifel das Tetrachlorid gebildet wird und welche mit Chloroform, nicht aber mit Tetrachlorkohlenstoff eintritt.

Wasser (und ebenso Alkohol und Aether) zersetzt Selenselenochlorid, jedoch nur langsam, wobei nach einiger Zeit eine zähflüssige Masse von Selen und seinem Chlorid entsteht. Kalilauge wirkt in beinahe derselben langsamen und unvollkommenen Weise. Wenn man aber das Selenochlorid in Schwefelkohlenstoff löst und mit Wasser schüttelt, so tritt vollkommene Zersetzung leicht ein, wobei das Selen, das nicht als Oxyd gelöst bleibt, sich in pulveriger Form abscheidet.

Schwefelsäure löst es kaum und wirkt nicht darauf ein, obwohl rauchende Schwefelsäure es leicht löst, wie schon angegeben wurde. (Sein Verhalten zu Schwefelsäureanhydrid beschreiben wir in einer späteren Mittheilung.) Schwefel löst sich nur sehr wenig und sehr langsam in Selenselenochlorid. Quecksilber und Silber zersetzen es beide, wobei das letztere schwarz wird. Selenselenochlorid muss als dem Sulfurthiochlorid analog constituirt angesehen werden,

wofür wir unsere Beweise in der vorhergehenden Mittheilung gegeben haben.

Wir haben noch die Methode und die Resultate unserer Analysen anzuführen. Die Bestimmung des Selen war eine einfache Sache. Es geschah durch Oxydation mit Salpetersäure, Erhitzen mit Salzsäure, Füllen mit schwefliger Säure, Filtriren, Trocknen und Wägen auf tarirtem Filter.

Die Bestimmung des Chlors hatte einige Schwierigkeiten. Oxydation durch Säuren würde Verlust von Chlor herbeigeführt haben, und Zersetzung sogar durch concentrirte Kalilauge war schwer zu Ende zu führen. Zersetzung durch Wasser allein war ebenfalls sehr unvollständig. Wenn man aber das Chlorid in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit Wasser schüttelte, so war die Zersetzung leicht und vollständig. Der Schwefelkohlenstoff und fein vertheiltes unlösliches Selen wurden abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt und mit Silbernitratlösung versetzt. Die Säure war nöthig, um die selenige Säure zu verhindern, Silber zu fällen. Der Schwefelkohlenstoff und das gefällte Selen hielten keine Spur Chlor zurück.

Von einer Darstellung wurden 0.6522 g zur Selenbestimmung und 0.6983 g zur Chlorbestimmung verwendet, wobei ein Fünftel der entstehenden Lösung zur Titration verwendet wurde. Im zweiten Falle wurden 0.5820 g zur Selen- und 0.8467 g zur Chlorbestimmung verwandt. Die Resultate waren, $Se = 79$ und $Cl = 35.4$ angenommen:

	I.	II.	Theorie
Selen	68.66	69.07	69.06 pCt.
Chlor	31.13	30.92	30.94 „
	99.79	99.99	100.00 pCt.

222. C. Liebermann: Ueber die Chinovingruppe.

(Zweite Mittheilung.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 10. März 1883.]

Seit den Untersuchungen von Giesel und mir¹⁾ über diesen Gegenstand ist nur noch eine Abhandlung von C. A. Oudemans²⁾ jun. bekannt geworden, welcher unsere Versuche zum Theil wiederholt und im Wesentlichen bestätigt hat, ohne denselben viel Neues hinzuzufügen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Bd. II, S. 160.

Bei der Wiederaufnahme der Arbeit habe ich einige Thatsachen festgestellt, welche mir der Mittheilung werth erscheinen.

Chinovasäure. Zur Charakteristik derselben möchte ich anführen, dass sie in Essigsäureanhydridlösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine schön rothe Farbenreaktion giebt, an der selbst kleine Mengen erkannt werden können, die aber auch der Brenzchinovasäure zukommt.

Chinovasäureäthylester, $C_{32}H_{46}(C_2H_5)_2O_6$. Aus chinovasaurem Kali und Jodäthyl frisch dargestellt, bildete er ein Oel, das aber nach 6 Monaten krystallisirte. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich; in wenig Benzol gelöst und mit viel Petroläther versetzt, scheidet er sich beim langsamen Verdunsten wieder in Krystallen ab. Dieselben schmolzen bei $127-130^\circ$ und ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	73.26	73.97 pCt.
H	9.64	9.58 »

Brenzchinovasäure. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe in Blättchen, welche eine Essigsäureverbindung zu sein scheinen, die aber leicht wieder Essigsäure verliert, und daher keine ganz constanten Zahlen giebt; aus dieser Verbindung kann man durch längeres Erwärmen auf 130° reine Brenzchinovasäure erhalten. Die Analyse derselben ergab diesmal etwas niedere Werthe, welche aber mit der aufgestellten Formel: $C_{31}H_{48}O_4$ noch gut übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	76.38	76.86 pCt.
H	10.19	9.92 »

Ich erhielt auch ein Baryumsalz:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{47}O_4)_2Ba$
Ba	13.43	12.42 pCt.

und ein Kalisalz:

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{47}KO_4$
K	7.62	7.49 pCt.,

deren Metallbestimmung zu dieser Formel passt.

Da die Novasäure gleichfalls ein Baryumsalz mit 12.71 pCt. und resp. 13.09 pCt. Baryum ergab, suchte ich nach Unterscheidungsmerkmalen beider Säuren. Es zeigte sich, dass die alkalischen Lösungen der Brenzchinovasäure links-, die der Novasäure stark rechtsdrehend sind.

Wenn man Chinovasäure, Brenzchinova- oder Novasäure vorsichtig destillirt, so erhält man hellbernsteingelbe glasartig erstarrende Destillate, fast ohne tiefer greifende Zersetzungen. Ich wählte die Brenzchinovasäure, deren Beziehung zur Chinovasäure feststeht, da sie deren

erstes Zersetzungsprodukt durch Wärme bildet, zum Ausgangspunkt. Das über dem Siedepunkt des Quecksilbers übergehende glasige Destillat gleicht in seinen Eigenschaften dem Copal oder Dammarharz; es ist in Aether leicht löslich und erstarrt nach dem Verjagen desselben wieder glasig. Seine Zusammensetzung wurde von der des Ausgangsprodukts nicht sehr abweichend zu 76.85 pCt. Kohlensäure und 9.69 pCt. Wasserstoff gefunden.

Chinoterpen, $C_{30}H_{48}$ (?). Um dem so erhaltenen noch sauerstoffhaltigen Destillat den Sauerstoff zu entziehen, wurde es (je 2 g) mit Jodwasserstoffsäure (5 g) von 1.7 spec. Gewicht und rothem Phosphor (1.3 g) zuerst 4 Stunden auf 200° erhitzt, behufs Verminderung des Drucks wurden dann die Röhren aufgeblasen und von neuem 3 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem zweiten Erhitzen war in den Röhren stets eine grosse Menge Jodphosphonium auskristallisirt, während auf der meist farblosen Jodwasserstoffsäure eine sehr zähe, allen Phosphor umhüllende Masse sich befand. Letztere wurde durch Kneten mit Wasser von der Jodwasserstoffsäure gut befreit, mit absolutem Aether aufgenommen, vom Phosphor getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Die rückständige Substanzmenge stand der angewendeten nicht beträchtlich nach. Bei vorsichtiger Behandlung — Anwendung kleinster Siedekügelchen mit möglichst niedrigem Ansatzrohr — destillirt die Masse unzersetzt oberhalb des Quecksilbersiedepunkts. Es geht ein sehr zähes, fast farbloses Oel über, dass beim Erkalten zu einem durchsichtigen copalähnlichen, bläulich fluorescirenden Glase erstarrt. Diese Substanz ist ein, die Polarisationsene nach rechts drehender Kohlenwasserstoff der Terpengruppe, welchen ich als Chinoterpen bezeichnen will.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{48}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.84	11.75 "

Die leichte Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus dem Destillationsprodukte der Brenzchinovasäure veranlasste mich, die Brenzchinovasäure selbst der gleichen Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu unterwerfen. Hierbei wurde sofort sehr glatt dasselbe Chinoterpen erhalten. Genau ebenso verhielt sich auch das Chinochromin bei der Reduktion.

Bei der Analyse ergab:

	Chinoterpen aus		Berechnet für $C_{30}H_{48}$
	Brenzchinovasäure.	Chinochromin.	
	Gefunden		
C	87.81	88.02	88.23 pCt.
H	11.77	12.01	11.75 "

Auch das bei der Darstellung des Chinochromins in ziemlich bedeutender Menge abfallende harzige Nebenprodukt,¹⁾ welches wohl nichts als ein sehr schwer trennbares Gemisch von Brenzchinovasäure, Novasäure, Chinochromin und ähnlichen Substanzen sein dürfte, verhielt sich ganz ähnlich. Das Destillat, welches hier nicht erstarrte, sondern nur die Consistenz des Zuckers annahm, gab bei der Behandlung mit Jodwasserstoff, wenn auch nicht ganz so reines und daher nicht mehr völlig erstarrendes, Chinoterpen.

	Gefunden		Berechnet
C	87.62	88.19	88.23 pCt.
H	11.52	11.08	11.75 »

Die Chinovasäure, wie die mit ihr in näherer Beziehung stehenden Verbindungen, leiten sich daher von einem offenbar polymerisirten Terpen, dem Chinoterpen, ab. Für die Erkenntniss der in Rede stehenden Verbindungen ist diese Beobachtung sehr wichtig. Nimmt man nämlich für das Chinoterpen, die durch seinen hohen Siedepunkt sehr wahrscheinliche verdreifachte Formel, $C_{30}H_{48}$ an, so wird der Zusammenhang mit den von Giesel und mir vorläufig vorgeschlagenen Formeln der Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6 = C_{30}H_{46}O_2(CO_2H)_2$ und der Brenzchinovasäure, $C_{31}H_{48}O_4 = C_{30}H_{47}O_2 \cdot CO_2H$, als Oxychinoterpen-carbonsäuren sofort erkennbar.

Dem Chinochromin wird man hiernach gleichfalls eine mit dem Chinoterpen zusammenhängende Formel beilegen müssen. Diesem Zweck entspricht die Formel, $C_{30}H_{46}O_2$, welche mit der von Giesel und mir früher gefundenen Zusammensetzung gut übereinstimmt.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Abkömmlinge der Chinovasäure mittelst der Jodwasserstoffsäurereaktion den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff geben, macht es mir nach einigen Vorversuchen wahrscheinlich, dass man durch dieselbe Reaktion auch über die Natur der nahe verwandten Harzsäuren Sylvin-, Pimar- und Abietinsäure nähere Aufschlüsse erhalten wird.

Oxychinoterpen. $C_{30}H_{48}O_2$ (?). Einen neuen Begleiter des Chinovins hat Herr Dr. Giesel kürzlich aus dem Chinovinarz zu isoliren vermocht. Man erhält ihn bei der sogenannten Alkoholextraktion

¹⁾ Oudemans konnte in Folge des Auftretens desselben bei der Wiederholung unserer Versuche überhaupt nur wenig Chinochromin und keine Novasäure erhalten. Dies liegt wohl daran, dass er unsere Vorschrift nicht genügend beachtet hat. Die zur Verwendung kommende Schwefelsäure muss nitrosfrei sein, und das Fällungswasser muss, am besten durch Eintragen von Eisstücken, kalt gehalten werden, ferner muss der Niederschlag bei der Fällung fein vertheilt, gut ausgewaschen und auf Porcellan gut getrocknet werden, da er sonst grosse Mengen, bis zum mehrfachen seines Gewichts, Wasser zurückhält, das die weitere Verarbeitung beeinträchtigt.

der Rinden, wenn man das durch Abdampfen des alkoholischen Auszugs gewonnene und von den Alkaloiden durch Behandlung mit Mineralsäuren getrennte Chinovinarz mit Natronlauge auszieht, wobei Alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht. Aus letzterem nimmt Aether einen indifferenten Körper auf, der stickstofffrei und durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ich habe die Verbindung näher untersucht. Namentlich krystallisirt sie aus kochendem Alkohol oder Eisessig in prächtigen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139°. Sie destillirt bei einer über 360° liegenden Temperatur völlig unzersetzt. Ihre Zusammensetzung stimmt zur Formel $C_{30}H_{48}O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	81.86	81.81 pCt.
H	11.56	10.91 »

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, wie oben, giebt auch diese Verbindung einen, allerdings nur zähflüssigen und noch etwas sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff, welcher aber seinen übrigen Eigenschaften nach gleichfalls Chinoterpen sein dürfte.

	Gefunden	Berechnet
C	87.09	88.23 pCt.
H	11.77	11.75 »

Bis zur Aufklärung der näheren Constitution der Verbindung halte ich mich für berechtigt, ihr den Namen Oxychinoterpen beizulegen.

Da ich einen Zusammenhang dieser Verbindung mit Chinochromin vermuthete, versuchte ich letzterem durch gelinde Reduktionsmittel zwei Wasserstoffatome zuzuführen. Chinochromin verhält sich hierbei recht eigenthümlich. Leitet man in seine eisessigsäure Lösung Jodwasserstoffgas, so färbt sich die Lösung bei dem Eintritt der ersten Blase sofort braun. Zuleiten von schwefliger Säure hebt diese Färbung nicht auf. Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine eisessigsäure Chinochrominlösung wird diese gelb, fluorescirend, lässt man sie mit schwefliger Säure gesättigt stehen, so wird sie allmählich violettblau. Die Reduktion habe ich schliesslich mit Zinkstaub und etwas Salzsäure in eisessigsaurer Lösung ausgeführt; die entstandene leicht lösliche Verbindung, welche die charakteristischen Chinochrominreaktionen nicht mehr zeigt, schmolz unscharf bei 105—110° und ergab bei der Analyse 81.85 pCt. Kohlenstoff und 10.31 pCt. Wasserstoff. Allmählich ging sie in Chinochromin zurück. Sie ist mit der vorigen Substanz nicht identisch.

Chinovit.¹⁾ Ich habe beobachtet, dass diese Verbindung beim Destilliren kleinerer Mengen unzersetzt flüchtig ist. Der Siedepunkt

¹⁾ So will ich mit Oudemans den Chinovinzucker nennen, dessen hervorragende Bitterkeit mit dem bisherigen Namen in allzuschlechtem Einklang steht.

steigt fast sofort auf 297°. Bei erneuter Destillation ist bis 305° fast Alles überdestillirt. Das Destillat geht bei ca. 300° (uncorr.) über, und bildet dann einen zähen, allmählich erstarrenden Syrup, der noch alle Eigenschaften des Chinovits besitzt. Er hat auch noch dieselbe Zusammensetzung¹⁾:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}O_4$
C	48.83	48.65 pCt.
H	8.54	8.10 »

Acetylchinovit, $C_6H_9O(OC_2H_3O)_3$. 3 Theile Chinovit wurden mit 4 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 8 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 160° erhitzt. Der mit Wasser zusammengestellte Rohrinhalt enthielt nach 24 Stunden ein schwarzes Oel, welches mit Wasser gehörig ausgewaschen und dann mit absolutem Aether aufgenommen wurde, der schwarze Flochen abschied. Die Verbindung blieb nach dem Verdunsten des Aethers ölig zurück. Als der Versuch gemacht wurde, sie durch Destillation zu reinigen, war der Erfolg durchaus befriedigend. Nicht allein, dass die Verbindung bei vorsichtiger Destillation unzersetzt gegen 303° (uncorr.) siedete, das Destillat erstarrte auch zu einer schönen Krystallmasse, welche ölig gebliebenen, namentlich destillirten, Acetylchinovit sofort zum Erstarren brachte. Die Krystalle wurden auf Porzellan abgesaugt und aus Petroleumäther oder absolutem Aether, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Die Substanz bildet so weisse Nadelchen, welche bei 46—47° schmelzen, geschmacklos und in Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien zersetzen sie sich leicht, fast ohne Gelbfärbung, in Chinovit und Essigsäure. Es wurde ohne Erfolg versucht, den aus der Acetylverbindung regenerirten reinen Chinovit zum Krystallisiren zu bringen; dies gelang auch in einer Kältemischung und selbst bei 8 monatelangem Aufbewahren nicht, doch hatte der so erhaltene Chinovit viel von seinem bitteren Geschmack verloren.

Die Zusammensetzung des Acetylchinovits ergab sich zu:

	Gefunden		Berechnet	
			$C_6H_9O(OC_2H_3O)_3$	$C_6H_9(OC_2H_3O)_4$
C	52.77	52.62	52.56	53.16 pCt.
H	6.95	6.90	6.57	6.33 »

Die gefundenen Zahlen stimmen am besten zur Triacetylverbindung, lassen aber auch die Tetracetylverbindung als möglich erscheinen.

¹⁾ Dies veranlasste mich, die Destillation auch anderer Zucker zu versuchen. Den Siedepunkt des Erythrits für gewöhnlichen Druck fand ich bei 329—331 (uncorr.). Unter 200 mm Druck siedet er bei 294—296°. Die nichtdestillirte Substanz und das erstarrte Destillat zeigten, letzteres nach den Umkrystallisiren aus Alkohol, denselben Schmelzpunkt 126°.

Daher wurde eine quantitative Essigsäurebestimmung in der Weise ausgeführt, dass gewogene Mengen Acetylchinovat mit einem bekannten Volum titrirter Schwefelsäure im Rohr erhitzt und nach der Zersetzung der Rohrinhalt oder ein aliquoter Theil desselben zurücktitrirt wurde. Vorsichtshalber wurden Röhren aus böhmischem Glase angewendet und die geeignetste Temperatur und Concentration der Säure durch Vorversuche festgestellt. Es zeigte sich, dass bei 135–140° mit einer Schwefelsäure, welche 36 g Schwefelsäureanhydrid pro Liter enthielt, die Zersetzung in 3–4 Stunden vollendet, d. h. alle Substanz in Lösung gegangen war, ohne dass namhafte Gelbfärbung der Flüssigkeit oder Verharzung stattfand, was bei grösserer Concentration leicht eintrat. So wurden in zwei getrennten Versuchen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_9O(OOC_2H_3O)_3$
Essigsäure	65.9	64.9	65.7 pCt.

Hierdurch ist die obige Formel des Acetylchinovits, sowie die Formel des Chinovits als $C_6H_9O(OH)_3$ festgestellt.

Benzoylchinovit konnte nicht krystallisirt oder in analysirbarer Form erhalten werden.

Mittelst dieser charakteristischen Acetylverbindung dürfte es sich wohl entscheiden lassen, ob der Chinovit mit Bourchardat's¹⁾ gleich zusammengesetzter Verbindung aus Dalcitanchlorhydrin oder mit Berthelot's²⁾ Mannid, welchem letzterer allerdings die Formel $C_6H_{10}O_4$ beilegt, identisch ist. Da beide genannten Verbindungen bisher nur ganz ungenügend bekannt sind, so habe ich zunächst den Mannid nach den allerdings sehr dürftigen Angaben Berthelot's dargestellt.

Mannit wurde mit seinem gleichen Gewicht Buttersäure 6–8 Stunden auf 230° erhitzt, der flüssige Rohrinhalt von etwas unangegriffenem Mannit abgegossen und die Buttersäure durch langes Kochen mit Wasser unter Einleiten von Wasserdampf vollständig verjagt. Der grösste Theil der neuen Substanz war in Wasser löslich, von etwas in Wasser unlöslichem Oel wurde durch ein Nassfilter getrennt. Beim Eindampfen hinterlässt die wässrige Flüssigkeit den Mannid als zähen Syrup, den es nicht gelang zum Erstarren zu bringen. Er destillirt bei höherer Temperatur und weniger glatt, daher zwischen viel weiteren Temperaturgrenzen als der Chinovit. Die Hauptmenge ging zwischen 297–317° über. Bei der Destillation erleidet er eine theilweise Zersetzung, da das Destillat beim Wiederauflösen in Wasser Oeltropfen hinterlässt. Nachdem von diesen abfiltrirt war, wurde die Lösung eingedampft und 20 Stunden bei 130° getrocknet. Obwohl ich nicht behaupten will, dass dieser Mannit ganz rein war, da die

¹⁾ Ann. Chim. [4] 27, 182.

²⁾ Ann. Chim. [3] 47, 312.

Kennzeichen seiner Reinheit allzu dürftige sind und seine Lösung namentlich auch etwas sauer reagirte, wurden bei der Analyse doch Zahlen erhalten, welche nahezu zu den aus der Formel $C_6H_{10}O_4$ berechneten passen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	48.88	49.31 pCt.
H	7.29	6.85 »

Den Mannid in krystallisirter Form zu erhalten, wie dies Fauconnier, ¹⁾ der seine Verbindung als Isomannid beschreibt, auf etwas anderm Wege gelang, glückte mir vielleicht deshalb nicht, weil ich nicht unter genügender Druckverminderung (0.03 m) arbeitete.

Den Mannid führte ich noch in die Acetylverbindung über, wobei die Erscheinungen den beim Chinovit beobachteten ganz ähnliche waren; die destillirte Acetylverbindung konnte aber weder für sich noch durch Krystalle von Acetylchinovit, welche vielmehr im Acetylmannid zerflossen, zum Krystallisiren gebracht werden. — Vom Isomannid erhielt Fauconnier auch nur ein öliges Diacetat.

Sowohl hiernach als nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung, welche der Mannid fast gar nicht, Chinovit in der Wärme leicht reducirt, stehe ich nicht an, Chinovit für verschieden vom Mannid zu halten.

Uebrigens gelang es mir, aus dem Mannid durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor etwas β -Hexyljodür zu erhalten, welches an seinem Siedepunkte leicht erkannt werden konnte. Chinovit giebt bei dieser Reaktion gleichfalls ein Jodür, welches ich rein zu erhalten aber noch nicht vermochte.

Chinovin. Bezüglich des Vorkommens von β -Chinovin in den Chinarinden hat Hr. Dr. Giesel auf meine Bitte einige Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass nur die Cuprearinde β -Chinovin enthält. 3 kg dieser Rinde ergaben 5 g reines β -Chinovin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinovin schwankt beträchtlich, so ergaben je 12 kg Rinden folgende Mengen α -Chinovin:

	Rohechinovin	daraus reines Chinovin
China succinirubra . . .	50 g	7 g
China offic.	100 g	13 g
China Pitayo	75 g	16 g

Meinem Assistenten, Hrn. Sessmer, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

¹⁾ Compt. rend. 95, 991; Bull. soc. chim. 41, 119.

223. C. Liebermann u. St. v. Kostanecki: Einiges über Azoverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. März von Hrn. C. Liebermann.)

Seit unseren letzten Mittheilungen¹⁾ über Azoverbindungen sind in diesen Berichten mehrere Abhandlungen²⁾ erschienen, welche es uns wünschenswerth erscheinen lassen, unsere weiteren Resultate gleichfalls zu veröffentlichen.

Aus dem Aufsatz der HHrn. Nölting u. Kohn ergibt sich, dass dieselben, wie es auf dem vielbetretenen Gebiet der Azofarbstoffe leicht geschehen kann, in derselben Richtung wie wir gearbeitet haben, und zu denselben Resultaten, zum Theil schon vor uns und in grösserer Vollständigkeit als wir, gelangt sind. Wir haben daher auch unsere Untersuchung in einigen Theilen eingestellt und bezüglich anderer in der Richtung geändert, glaubten indessen von der Fortsetzung derselben aus dem Grunde nicht abstehe zu sollen, weil uns die Azoverbindungen, zumal wegen des Hineinspielens mehr oder weniger sicher durchgearbeiteter Patente, eine weitere wissenschaftliche Behandlung sehr wohl zu vertragen scheinen.

Das Folgende schliesst unmittelbar an unsere vorerwähnte letzte Abhandlung an.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XVI, 2358, und Liebermann und Kostanecki, diese Berichte XVII, 170.

²⁾ Griess (diese Berichte XVII, 338) und Nölting und Kohn (diese Berichte XVII, 351). Herr Griess wundert sich, dass ich in der im November 1883 publicirten Abhandlung noch besonders darauf aufmerksam gemacht habe, »wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Diazogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl aufsuche«, und dass ich noch nach dieser Richtung hin Versuche in Aussicht stellte, nachdem er bereits Ende 1882 (diese Berichte XV, 2190) »die Irrigkeit dieser Ansicht nicht allein ausgesprochen, sondern auch experimentell bewiesen habe.« Hierzu möchte ich bemerken, dass mir, unbeschadet meiner grössten Hochschätzung der ebenso ausgezeichneten wie correcten Arbeiten von Griess, dieser Beweis ebenso wenig wie der von Mazzara der Bedeutung der Frage gemäss genügend geführt schien, da Hr. Griess sich begnügt hatte, in einer Fussnote mehr die Existenz der Verbindung:



anzudeuten, als Beläge für ihre Constitution, auf welche es mir vor Allem ankam, beizubringen. Das Vorliegen des Bedürfnisses, diese Frage durch neue Versuche zum Abschluss zu bringen, ergibt sich vielleicht am besten aus den unabhängig von einander unternommenen gleichzeitigen und gleichgerichteten Arbeiten von Nölting u. Kohn einer- und Kostanecki und mir andererseits.

Liebermann.

Die Spaltungsprodukte des Phenylazo(*p*)kressols ($C_6H_5-N=N$. $C_6H_3(OH)(CH_3)$ (1:4) und des Phenylazo(*o*)kressols mit Zinn und Salzsäure haben wir mit demselben Resultat wie Nölting und Kohn untersucht. In beiden Fällen wurde aus dem Zinndoppelsalze mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt, das Filtrat durch lebhaftes Kochen im Schwefelwasserstoffstrom schnell eingeengt, die Anschüsse des salzsauren Salzes durch Absaugen vom salzsauren Anilin getrennt, und aus dem in wenig Wasser gelösten Salz die Base durch wenig starken Ammoniaks gefällt.

Phenylazo(*p*)kressol gab dabei ein Amido(*p*)kressol, welches aus siedendem Benzol in hübschen farblosen Nadeln krystallisirte, die den Schmelzpunkt 136° (Nölting giebt 135° , Wallach je nach der Reinigung $138-139^\circ$ oder $143-144^\circ$ an) zeigten. Die von Knecht²⁾ für die Verbindung $C_6H_3(OH)(CH_3)(NH_2)$ 1:4:2 angegebene Farbenreaction, die nach Wallach der reinen Substanz nicht eigen ist, zeigte sie nicht.

Phenylazo(*o*)kressol gab unter denselben Umständen ein Amido(*o*)kressol, welches in Wasser nicht unbedeutend, in Alkohol leicht, dagegen in Aether, Benzol und Chloroform zu schwer löslich für die Krystallisation ist, die daher aus siedendem Xylol bewirkt wurde. Es schmilzt unter Schwärzung bei 176° (Nölting $174-175^\circ$). Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe Färbung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)(CH_3)(NH_2)$
N	11.59	11.39 pCt.

Alkaliunlösliche Nebenprodukte der Azophenole.

In der vorigen Mittheilung gaben wir an, dass bei der Einwirkung von Diazobenzollösung auf Phenol, *o*- und *p*-Kressol und von Diazobenzol- und Diazocumollösung auf Resorcin sich gleichzeitig mit den alkalilöslichen Azofarbstoffen alkalilösliche Verbindungen bilden.

Es wurde schon angedeutet, dass die letzteren Verbindungen keine Isomeren der ersteren seien. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat es sich gezeigt, dass sie in den Einzelfällen verschiedenen Verbindungsklassen angehören und dass ihre Entstehung zum Theil von den Versuchsbedingungen abhängt. So fanden wir z. B., dass man alkalilösliches Phenylazo(*p*)Kressol mit Ausschluss alkalilöslicher Nebensubstanzen erhält, wenn man das Mischungsverhältniss:³⁾

¹⁾ Diese Berichte XV, 2834.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 91.

³⁾ Auch Nölting und Kohn geben ein, diese Bedingungen erfüllendes, Verhältniss an.

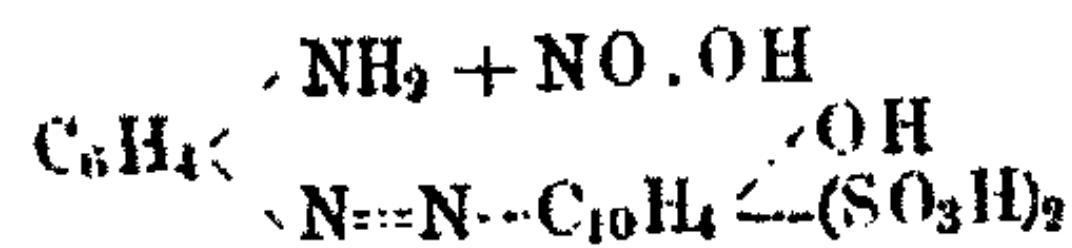
- 1) 10 g $C_6H_7N \cdot HCl$ (1 Mol.) in 4 Liter Wasser,
 2) 7 g KNO_2 (1 Mol.) + 30 g 20 pCt. Salzsäure (2 Mol.) in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser,

3) 9 g *p*-Kressol (1 Mol.) + 15 g KOH (3 Mol.) in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser wählt, welches einen kleinen Ueberschuss von Alkali enthält, und wenn man dem Gemisch von 1 und 2, vor dem Zusatz zur Lösung 3 die genügende Zeit lässt, das Diazosalz zu bilden.

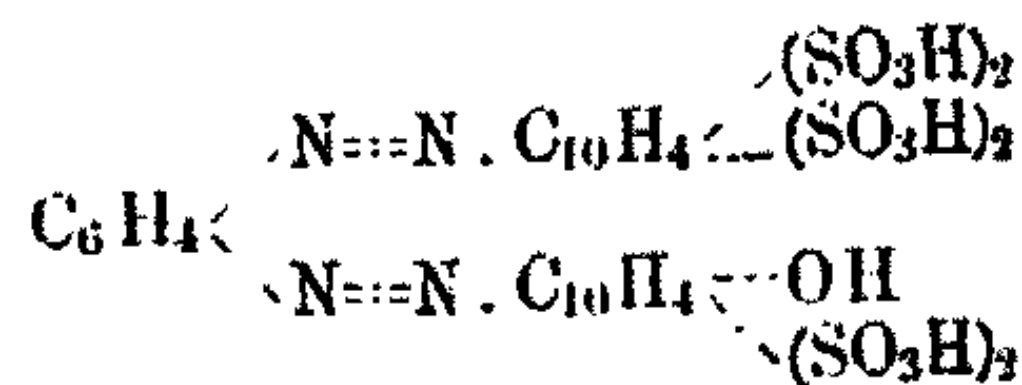
Letztere Bedingung scheint bei derartigen Azotirungen überhaupt von einiger Bedeutung zu sein, wie dies eine kurze Ueberlegung auch sogleich klar macht. Kurz nach dem Vermischen der salzsauren Base mit ihrem Aequivalent salpetriger Säure existirt offenbar das Diazosalz noch nicht, sondern beide Substanzen befinden sich noch unverbunden neben einander. Bringt man nun diese Mischung unmittelbar zu dem phenolartigen Körper, so befindet sich letzterer unter Verhältnissen, unter denen er auch im Allgemeinen Nitrososubstitutionsprodukte zu bilden im Stande ist¹⁾: z. B. $C_6H_4(OH)_2 + NO_2H = H_2O + NO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Die schliessliche Bildung der Azoverbindung ist durch diesen Eintritt der Nitrosogruppe indess keineswegs behindert. Vielmehr kann sie nun als eine secundäre Reaktion der Aminbase auf die Nitrososubstanz erfolgen: z. B. $C_6H_5NH_2 + NO \cdot C_6H_3(OH)_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$.

¹⁾ Ein solcher Fall der getrennten Wirkung der Bestandtheile von Diazoverbindungen scheint z. B. bei der Bildung des letztthin (diese Berichte XVII, 344) von Nietzki beschriebenen blauen Farbstoffs vorzuliegen. Nietzki erhält letzteren aus diazotirter Amidophenylazonaphtholdisulfosäure



durch Eintragen in die alkalische Lösung eines weiteren Moleküls Naphtholdisulfosäure und scheint ihm deshalb für den Diazofarbstoff:



anzusehen, wie dies auch Caro und Griess (diese Berichte XVII, 608) annehmen. Wir haben nun aber gefunden, dass der blaue Farbstoff auch bei Weglassung des 2. Mol. Naphtholdisulfosäure entsteht, wenn man die diazotirte erste Verbindung einfach in Alkali, am besten in verdünntes Ammoniak, einträgt. Offenbar ist daher die Reaktion nur eine Nitrosirung, durch die behufs Diazotirung zugefügte salpetrige Säure in der alkalischen Lösung bewirkt; hierdurch schwindet auch das Auffällige eines blauen Azofarbstoffs. — Bezüglich ähnlicher Fälle von Nichtazotirung siehe Meldola, Journ. chem. Soc. 1884, S. 119. Anmerk.

Dieser Vorgang spielt sich möglicherweise bei der üblichen Darstellung der Azofarben öfter ab als es auf den ersten Blick scheinen möchte. Die Frage kommt nämlich deshalb im Allgemeinen nicht zur Entscheidung, weil, da die Nitrosogruppe für ihren Eintritt fast durchgehends dieselben Stellungen wie die Diazogruppe bevorzugt, nach beiden Reaktionsarten identische Verbindungen entstehen müssen. Dennoch liegt es auf der Hand, dass hierdurch (also auch durch verschieden schnelle Handhabung des Processes) besondere Verhältnisse eintreten können, je nachdem die Nitrosogruppe in die eine oder andere der gleichzeitig anwesenden Substanzen leichter oder etwa sogleich mehrmals eintritt.

Bei unseren ersten Darstellungen des Phenylazo(*p*)kressols hatten wir absichtlich die etwas absonderlichen Mischungsverhältnisse Mazzara's beibehalten und dieselben auch zur Darstellung von Phenylazo(*o*)kressol und Phenylazophenol (Oxyazobenzol) der Kontrolle halber benutzt. Hierbei traten in besonderer Menge die alkalilöslichen Verbindungen auf, die wir aber, aufmerksam geworden, auch bei den Darstellungen mit molekular richtigeren Mischungen wiederfanden. Gereinigt wurden die alkalilöslichen Nebenprodukte durch Lösen in alkoholischem Natron und Ausfällen mit Wasser; umkrystallisiert wurden sie durch vorsichtigen Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung, wobei sie sich in hellgelben bis braunen Nadeln ausschieden.

Obwohl wir bemerkt hatten, dass die alkalilöslichen Verbindungen in allen drei Fällen beim Erhitzen mit Salzsäure Stickstoff entwickelten, hielten wir sie doch ursprünglich ihres ungemein verschiedenen Aussehens wegen nur für verschiedene Glieder ein und derselben Körperklasse. Erst durch die Analyse erkannten wir alle drei als das nämliche Diazoamidobenzol; wir haben sie aber auch dann noch einzeln durch die meisten Reaktionen des Diazoamidobenzols — Zerlegung durch Kochen mit Salzsäure, Umlagerung in Amidoazobenzol, Darstellung des charakteristischen blauen salzsauren Salzes des Letzteren — hindurchgeführt, um uns ihrer Identität zu versichern; durch geeignetes Umkrystallisieren bekamen wir sie endlich auch zu gleichartigem Aussehen.

	Gefunden					Berechnet für $C_6H_5N=NHC_6H_5$
	Nebenprodukte aus <i>p</i> -Kressol		Phenylazo- <i>o</i> -Kressol			
C	72.08	—	—	73.15	—	73.10 pCt.
H	6.12	—	—	5.99	—	5.58 »
N	21.15	21.35	21.31	21.24	21.14	21.32 »

Dergleichen alkalilösliche Nebensubstanzen sind aber durchaus nicht immer Diazosubstanzen. Die Verfolgung derselben bei den Resorcinderivaten hat uns vielmehr gezeigt, dass es bei diesen durch-

gehends Diazoverbindungen sind, welche sich vom Resorcin besonders leicht zu bilden scheinen.

Phenylazoresorcin. Die Mischung von 1 Mol. salzsauren Diazobenzols wurde zu 1 Mol. Resorcin gegeben, welches mit 1 Mol. Kali versetzt war. Die Endconcentration betrug etwa 4 g salzsaures Anilin + Resorcin p. Lit. Flüssigkeit. Die beiden gleichzeitig entstandenen Farbstoffe wurden durch kaltes Alkali getrennt. Besser geschieht dies noch durch Alkohol, in welchem der alkalilösliche Theil äusserst leicht, der in Alkali nicht unlösliche, sondern nur schwerer lösliche zweite Farbstoff aber sehr schwer löslich ist.

Das in Alkali lösliche Phenylazoresorcin $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$ ist bereits von Typke¹⁾ u. A. ausführlich beschrieben worden, weshalb wir es hier unerwähnt lassen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168° (Typke 161°, Wallach 167—169°).

Die zweite Verbindung hatte eigenthümliche Schicksale gehabt. Typke hatte sie bereits in Händen und giebt ihren Schmelzpunkt zu 215 an, bemerkte aber nicht ihr abweichendes Verhalten gegen Alkali und hält sie — Mangels von Analysen — für isomer mit der vorhergehenden. Wallach²⁾ spricht diese Verbindung ganz richtig für ein Phenyl-diazoresorcin, glaubt sie aber als identisch mit seiner gleichzusammengesetzten Verbindung annehmen zu dürfen, deren Alkalilöslichkeit und Schmelzpunkt sie zu theilen schien. Die Verbindung selbst nach Typke's Angaben darzustellen, gelang merkwürdigerweise weder Wallach noch Richard Meyer³⁾, was für den oft durch scheinbare Kleinigkeiten veränderten Verlauf der Azotirungsvorgänge um so bemerkenswerther ist, als sich diese Verbindung nach unserem Verfahren im Verhältniss von etwa 25 pCt. zum Phenylazoresorcin bildet, und, wie wir fanden, unter Benutzung so starker Concentrationsverhältnisse, wie sie z. B. Nöltig zur Darstellung von Phenylazo(p)kressol anwendet, sogar in überwiegender Menge (66 pCt. der Gesammtmenge) auftritt.

Phenyl-disazoresorcin $(C_6H_5N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$ ist in Alkohol sehr schwer löslich, 1 Lit. kochender Alkohol löst nur wenige Gramm der Verbindung. Es krystallisirt in grossen, breiten, rothen Nadeln, welche bei 220—222° schmelzen. Zum Umkrystallisiren löst man es zweckmässig in heissem Chloroform, in dem es leicht löslich ist und fällt mit Alkohol. In stärkerem Alkali ist die Verbindung löslich, doch lässt sie sich durch nicht stärkere als $\frac{1}{3}$ Normal-Kalilösung vom Phenylazoresorcin trennen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2816.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1329.

	Gefunden		Berechnet
C	67.96	—	67.92 pCt.
H	4.72	—	4.40 »
N	18.02	16.93	17.60 »

Diese Verbindung kann weder Wallach's α noch sein β -Resorcin-disazobenzol sein, sowohl wegen der angegebenen Lösungsverhältnisse in Alkali, als weil die Lösungsfarbe unserer Verbindung in Alkali braungelb (Wallach's α bordeauxroth), die in conc. Schwefelsäure gleichfalls braungelb (W.'s α rein roth, β rein indigoblau) ist. Da ihre Eigenschaften, denen von Wallach's α -Verbindung immerhin noch nahe kommen, haben wir auch noch ihre Acetylverbindung dargestellt.

Phenyldisazodiacetylresorcin $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(O_2C_2H_3O)_2$ krystallisirt in orange Nadeln, welche bei $137-138^\circ$ schmelzen (W.'s α -Verbindung schmilzt dagegen bei $183-184^\circ$).

	Gefunden	Berechnet
N	14.20	13.93 pCt.

Unser Phenyldisazoresorcin würde daher als ein drittes Isomeres der Formel $(C_6H_5N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, von welchen die Theorie 4 zulässt, erscheinen, falls sie nicht etwa eins der gleichzusammengesetzten Azobenzolazoresorcine $C_6H_5 \dots N \equiv N \dots C_6H_4 \dots N \equiv N \dots C_6H_3(OH)_2$ wäre. Von diesen hat Wallach auch bereits zwei beschrieben, mit denen unsere Verbindung nicht übereinstimmt, aber die Theorie gestattet für diesen zweiten Fall noch eine grosse Zahl von (9 weiteren) Isomeren. Durch die Spaltung unserer Verbindung haben wir indess die Zweifel betreffs ihrer Constitution ganz beseitigen können, sie ist in der That das dritte Phenyldisazoresorcin.

Mit Zinn und Salzsäure spaltet sie sich nämlich in Anilin und Diamidoresorcin $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}$. Beide Spaltungsstücke lassen

sich z. Th. schon dadurch trennen, dass man die Lösungen der gemischten Zinndoppelsalze, ebenso wie nach dem Entfernen des Zinns die der salzsauren Salze soweit eindampft, dass sie zu einer festen Krystallmasse erstarren, die man auf Porzellan absaugt, wo die leichter löslichen Salze des Anilins sich in das Porzellan¹⁾ einsaugen. Eine vollkommene Trennung erzielt man leicht, indem man zur concentrirten Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure giebt; hierbei oder eventuell auf nachträglichen Zusatz von etwas Alkohol scheidet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidoresorcins in Krystallen aus. Eine Wiederholung dieser Trennung ergiebt letzteres Salz vollkommen rein.

¹⁾ Aus diesem konnte leicht das Anilin gewonnen werden.

Die letztere Reaktion ist bereits von Fitz¹⁾ zur Reinigung seines aus Binitrosoresorcin durch Reduktion erhaltenen Diamidoresorcins benutzt worden, er fand für das Sulfat desselben $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Dasselbe Resultat ergab unser Salz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$
S	12.19	12.07 pCt.
H ₂ O	11.06	10.19 "

Der Wasserverlust findet zwischen 80 und 100° statt. Dieselbe Zusammensetzung leitet sich aus der Analyse des salzsauren Salzes ab.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$
Cl	32.38	33.33 pCt.

Auch die von Fitz angegebene kornblumenblaue Reaktion mit Eisenchlorid zeigt unsere Verbindung sehr schön, so dass sie zweifellos mit der von Fitz beschriebenen identisch ist.

Mit Alkali zeigt dieses Diamidoresorcin eine sehr schöne, auch anderen Amidoresorcinen²⁾ eigenthümliche Farbenreaktion. Man erhält diese am charakteristischsten, indem man eine kleine Menge in Chloroform suspendirt, salzsauren Salzes mit 2—3 Tropfen Natronlauge schüttelt, die dann missfarben, graugelb erscheinen. Setzt man nun dem Gemisch viel Wasser zu, so färbt sich dasselbe sehr schön kornblumenblau.

Cumylazoresorcin. Das hierbei benutzte Cumidin war das zuerst von Schaper³⁾ beschriebene und von A. W. Hofmann⁴⁾ unter den technischen Methylierungsprodukten des Methylanilins und seiner Homologen aufgefundene, bei 62° schmelzende Amidopseudokumol³⁾. — Auch hier bildete sich ein alkalilöslicher und ein alkalionlöslicher Azofarbstoff. Der alkalilösliche ist mit braungeiher Farbe in Alkali löslich, krystallisirt in kleinen, rothen, bei 199° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und hat die normale Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)_3N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	10.84	10.93 pCt.

Der alkalionlösliche Farbstoff ist Cumyldisazoresorcin,



Kleine, rothe Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 631.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 249 und 164, 6.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1867, 13.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2896.

	Gefunden	Berechnet
C	70.77	71.64 pCt.
H	7.24	6.47 »
N	14.29	13.93 »

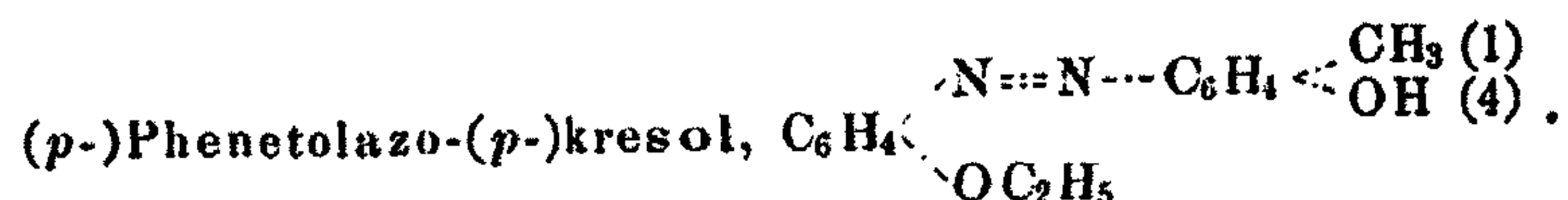
Die gleichzeitige Bildung zweier ganz analoger Verbindungen bei Anwendung von flüssigem Cumidin¹⁾ (vom Siedepunkt 225—231) haben wir bereits in der vorigen Abhandlung nachgewiesen.

Dass aber auch beim Resorcin nicht immer gleichzeitig beide Arten von Verbindungen entstehen, zeigte sich bei Anwendung von *p*-Amidophenetol²⁾ als Diazobestandtheil, wobei allein das alkalilösliche *p*-Phenetolazoresorcin entstand. Es bildet schöne, rothe Blätter, welche in Chloroform leicht, in Alkohol nicht gerade schwer löslich sind, und bei 165—167° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es braunroth.

	Gefunden	Berechnet
N	11.04	10.85 pCt.

Wir hatten nun die Absicht, einestheils eine Reihe verschiedener Diazoreste in das *p*-Kresol einzuführen, anderentheils verschiedene parasubstituirte Phenole in der gleichen Weise wie das *p*-Kresol zu untersuchen.

Der erste Theil der Aufgabe wurde durch die Publikation von Nölting und Kohn zum Theil gegenstandslos; wir wollen daher diesbezüglich hier nur kurz die Einwirkung von Diazo-*(p)*-phenetol auf *p*-Kresol anführen. Es entsteht dabei:



Zuerst schien es, als ob auch hier eine alkalilösliche und eine unlösliche Verbindung gebildet wäre, beide erwiesen sich aber schliesslich als ein und dieselbe Substanz von mittlerer Löslichkeit in Alkali. Sie bildet goldglänzende Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt (103—104°), die sich in sehr wenig alkoholischem Kali sofort lösen, durch viel Wasser aber grossentheils wieder gefällt werden. Heisse Salzsäure entwickelt keinen Stickstoff, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	11.05	11.38	10.93 pCt.

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Martius.

²⁾ Aus *p*-Nitrophenetol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

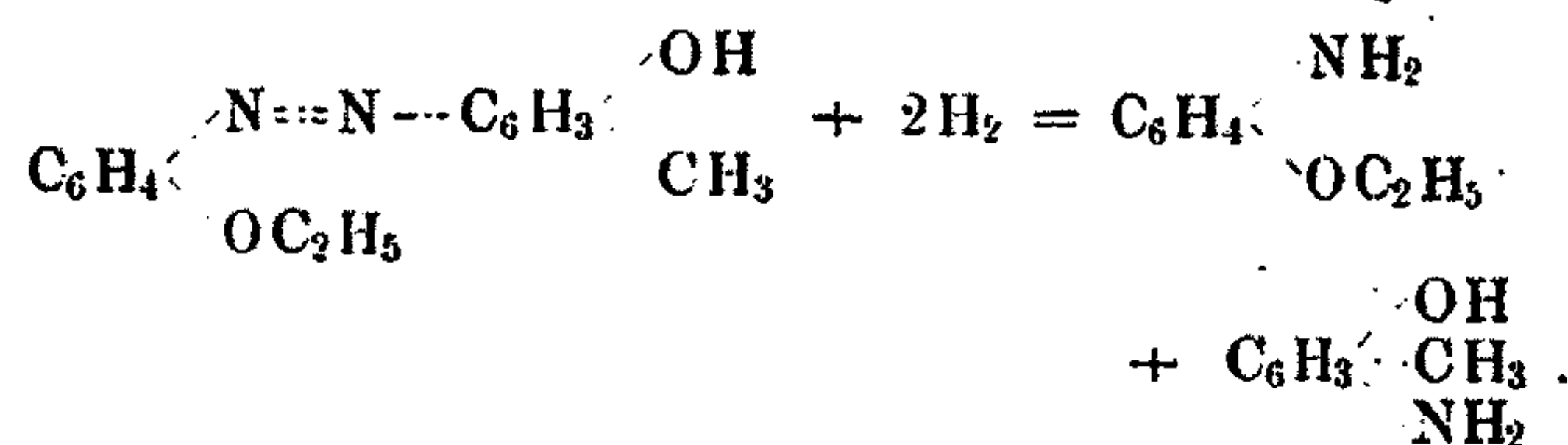
Zum Beweis, dass die vorliegende Verbindung eine Azoverbindung ist, wurde sie mit Zinn und Salzsäure zerlegt. Die beiden Bestandtheile liessen sich in der Weise trennen, dass die nach Ausfällen des Zinns erhaltenen krystallisirten salzsauren Salze unter möglichem Luftabschluss mit Alkali versetzt wurden. Aether nahm hiernach das Amidophenetol auf, welches durch direkten Vergleich identificirt wurde.

Zur Erkennung des *p*-Amidophenetols dient namentlich das beim Eindunsten in langen, spiessigen Nadeln anschliessende salzsaure Salz, welches in schönen, weissen Nadeln sublimirt und bei 234° schmilzt, sowie die rothe, allmählich violette Farbe, welche Eisenchlorid, oder die rothe Färbung und Fällung, welche Chlorkalk in der Lösung des salzsauren Salzes hervorbringen.

Zur Gewinnung des Amido-*p*-kresols wurde die rückständige alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure und Ammoncarbonat übersättigt und das nun freigemachte Amido-*p*-kresol mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 135—137°.

Schnelles Arbeiten ist hierbei unerlässlich, da sich die Base sonst an der Luft oxydirt.

Phenetolazo-*p*-kresol zerfällt daher nach der Gleichung:



Grosse Schwierigkeiten verursachte die Einführung des Diazorestes in andere *p*-substituirt Phenole. Als solche benutzten wir *p*-Chlorphenol¹⁾, *p*-Azophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}::\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ und *p*-Nitrophenol, welche

wir zumeist gegen Diazokumollösung wirken liessen. Beim Azophenol erhielten wir zwar ein den Azokörpern angehöriges Reaktionsprodukt, doch gelang es nicht, dasselbe in einer für die Untersuchung genügenden Reinheit zu gewinnen.

Bei dem Versuch mit *p*-Nitrophenol blieb letzteres unverändert, die hierbei in hellgelben Blättchen aus der alkalischen Flüssigkeit ausfallende Verbindung war eine Diazoverbindung und erwies sich als Diazoamidocumol²⁾ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \text{N}::\text{N} \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ sowohl durch die Zusammensetzung:

¹⁾ Hierüber siehe auch Nölting und Kohn, l. c. S. 358 und Griess, l. c. S. 340.

²⁾ Des bei 62° schmelzenden Cumidins.

	Gefunden	Berechnet
C	76.75	76.86 pCt.
H	8.65	8.19 »
N	15.62	14.96 »

als weil die bei 114° unter Zersetzung schmelzende Verbindung sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Cumidin und Cumenol zerlegte. Die Versuche der Azotirung von Phenolen, welche starke elektronegative Substituenten in verschiedenen Stellungen enthalten, schliessen wir hiermit keineswegs ab, sondern halten deren Fortsetzung für durchaus geboten.

Vor der Hand wünschten wir die Azotirfähigkeit eines weiteren paramethylirten Phenols in Angriff zu nehmen. Hierzu schien uns dasjenige Cumenol geeignet, welches aus dem oben erwähnten festen Cumidin durch Ersatz des Amids durch Hydroxyl entstehen muss. Für erstere Verbindung wird nämlich die Stellung der Substituenten $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$ angenommen, wobei also die *p*-Stellung zur Amidogruppe durch Methyl besetzt ist. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, dass diese Stellung auf einem etwas langen Wege abgeleitet ist und daher vielleicht noch nicht ganz absolut feststeht. Das zu dem festen Cumidin zugehörige Cumenol erhält man aus jenem sehr leicht und glatt, wenn man dessen salzsaures Salz mit der äquivalenten Menge salpetriger Säure in verdünnter Lösung kocht, wobei das mit Wasserdämpfen ungemein leicht flüchtige Cumenol in schönen weissen Nadeln in die Vorlage übergeht. Sie schmelzen bei 67—70° und sieden bei 228—230° (uncorr.). Gegen Eisenchlorid reagiren sie nicht und geben auch mit nitroselhaltiger Schwefelsäure keine blaue Reaktion¹⁾, was zu Gunsten der besetzten *p*-Stellung spricht.

Dieses Cumenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ($\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$) ist der Azotirung sehr leicht zugänglich. Die von dieser Verbindung erhaltenen Azofarbstoffe haben aber dieselbe sonderbare Eigenthümlichkeit wie die des β -Naphthols, sie sind, sofern nicht etwa Sulfogruppen mit dem Diazorest mit eingeführt werden, alkalionlöslich.

Cumylazocumenol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}::\text{NC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (mit festem Cumidin dargestellt). In Alkali vollkommen unlösliche orange Nadeln, welche aus Alkohol gut krystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure mit orange Farbe löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff. Schmelzpunkt 147—148°.

¹⁾ *o*-Kresol verhält sich in dieser Hinsicht wie Phenol; die Lösung der nitroselhaltigen concentrirten Schwefelsäure ist blau, bei Eingiessen fällt ein rother Farbstoff, der sich mit blauer Farbe in Alkali löst. Das obige Cumenol verhält sich wie *p*-Kresol. Dieses wird mit concentrirter, nitroselhaltiger Schwefelsäure tiefbraun, bei Wasserzusatz tritt Gasentwicklung ein und es scheidet sich kein Farbstoff ab.

	Gefunden	Berechnet
N	10.30	9.93 pCt.

Phenylazocumenol, $C_6H_5N=N:C_6H(CH_3)OH$. Die Verbindung bleibt leicht emulsionsartig suspendirt, durch Kochsalzzusatz fällt sie aber gut aus. Aus Alkohol krystallisirt sie in prachtvollen, braunen, lebhaft glänzenden Säulchen, die sich durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ($93-94^\circ$) auszeichnen und im Kleinen, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt destilliren.

	Gefunden	Berechnet
C	75.51	75.00 pCt.
H	6.97	6.66 »
N	11.97	11.66 »

Bei der Spaltung dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure setzt man, weil sie fast geschmolzen auf der Mischung schwimmt und nicht angegriffen wird, etwas Alkohol zu.

Das hierbei entstehende salzsaure Salz des Oxycumidins ist in Wasser viel schwerer löslich als das salzsaure Anilin. Zur Gewinnung des Oxycumidins löst man daher die ersten Krystallansätze der salzsauren Salze in Wasser auf und fällt mit Sodalösung. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder besser aus Aether gewinnt man die Base leicht rein. Zur Analyse wurde sie sublimirt. Sie sublimirt leicht in weissen Nadeln, welche bei $166-167^\circ$ schmelzen.

In verdünntem Alkali sind sie löslich. Mit nitroshaltiger, concentrirter Schwefelsäure geben sie eine charakteristische, rothviolette Farbenreaktion. Ihr salzsaures Salz giebt mit Eisenchlorid eine leicht vergängliche Rothfärbung.

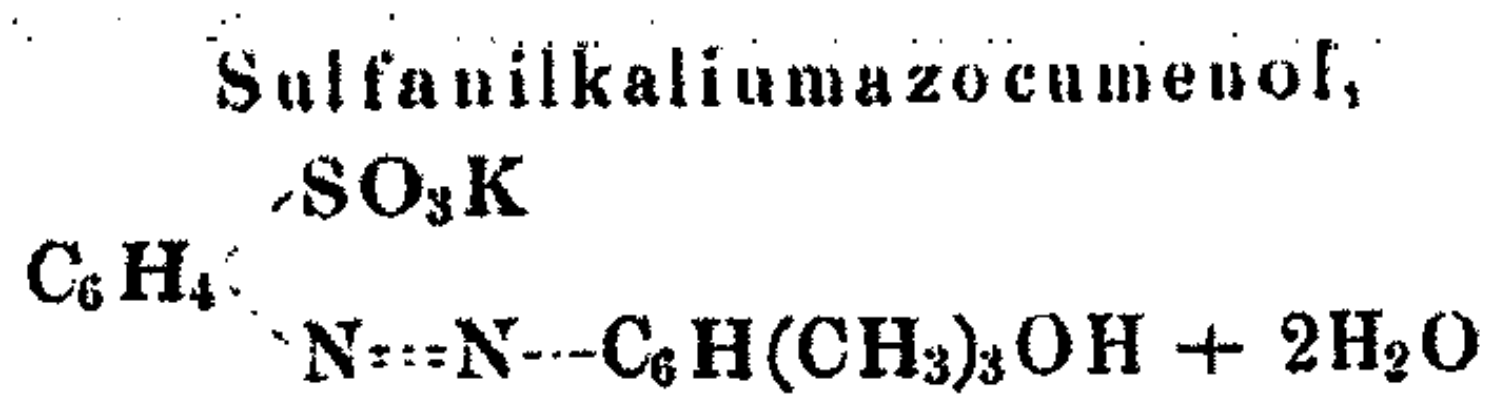
	Gefunden	Berechnet
C	71.02	71.52 pCt.
H	8.60	8.60 »

Durch die nähere Erforschung der Constitution dieses Oxycumidins wird sich auch Aufschluss über die Constitution des für die vorgeannten Azofarbstoffe benutzten Cumenols und über die der Azofarbstoffe selbst gewinnen lassen. Unsere Untersuchung haben wir noch nicht zum Abschluss bringen können. Indessen macht es der Umstand, dass wir beim Erwärmen des Oxycumidinsulfats mit Chromsäurelösung kein Chinon erhalten konnten, wahrscheinlich, dass in ihm — entsprechend der für das Cumenol angenommenen Constitution — die Amid- und Hydroxylgruppe nicht in gegenseitiger Parastellung stehen.

Durch die Acetylirung des Oxycumidins hofften wir vielleicht direkter erfahren zu können, ob Amid und Hydroxyl sich in *o*-Stellung befänden. Wir erhielten aber hier keine Anhydroverbindung. Die Acetylirung wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

ausgeführt. Nach dem Waschen mit Wasser wird das Produkt auf Porzellan vollständig getrocknet und mit wenig Petroleumäther heiss ausgezogen, wobei es rein weiss wird. Man krystallisirt nun aus Benzol um und erhält es in hübschen, schneeweissen Nadeln, welche bei 184—186° schmelzen und sich leicht sublimiren lassen. In Alkali ist die Verbindung unlöslich. Sie ist aber keine Anhydroverbindung, sondern Diaetyloxycumidin.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3 \begin{matrix} \text{NH}(C_2H_5O) \\ \text{O}C_2H_5O \end{matrix}$
C	66.02	66.38 pCt.
H	7.52	7.23 "



1) 40 g sulfanilsaures Kali nebst 100 g 20procentiger Salzsäure in 2 L Wasser.

2) 16 g salpetrigsaures Kali in $\frac{1}{2}$ L Wasser.

3) 25 g Cumenol nebst 22 g Kali in $2\frac{1}{2}$ L Wasser.

Nach der Darstellung durch Chlorkalium ausgefällt, wird es in schleimigen, hellgelben Nadeln erhalten, die sich so schlecht filtriren und trocknen lassen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, bildet es aber hübsche, leichtfiltrirbare hellorange Nadeln, die beim Trocknen 2 Moleküle Wasser verlieren und dabei braunroth werden.

	Gefunden	Berechnet für $2H_2O$
H_2O	9.43	9.14 pCt.

Das wasserfreie Salz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
K	10.81	10.89 pCt.
S	9.17	8.94 "
C	50.20	50.27 "
H	4.48	4.19 "

Die Spaltung ergab Sulfanilsäure und Amidocumenol, welche sich leicht durch Sodalösung trennen lassen.

Berlin, Organ. Labor. der techn. Hochschule.

224. C. Liebermann und G. Glock: Ueber Anthrachinon-carbonsäurederivate.¹⁾

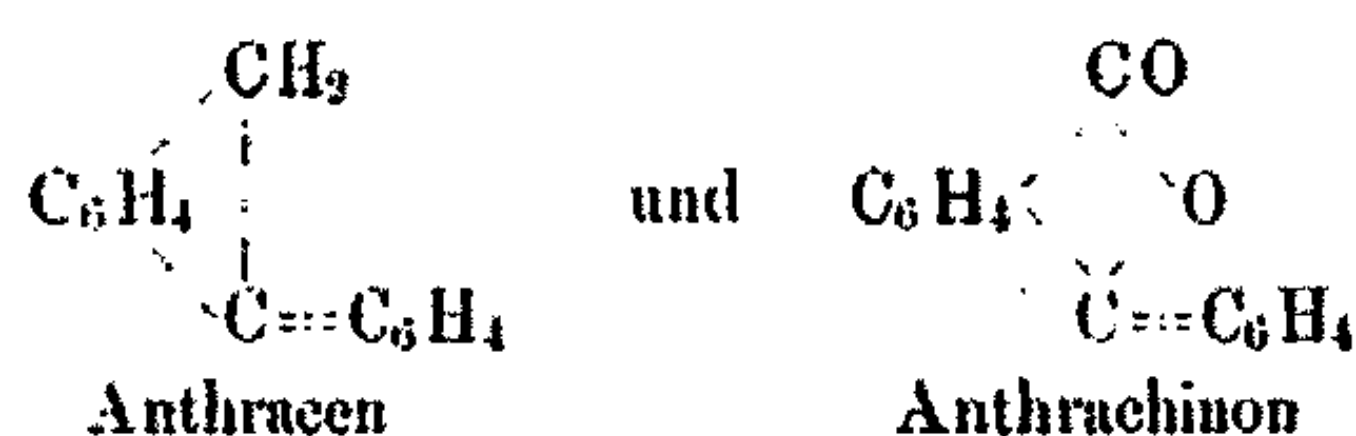
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. Liebermann.)

Die grosse Beständigkeit des Chlorids der Anthracencarbonsäure gegen Wasser, welche der Eine von uns beiläufig schon früher bemerkt, und welche Börnstein vor kurzem besonders hervorgehoben hat²⁾ liess es uns wünschenswerth erscheinen, das Chlorid der Anthrachinoncarbonsäure kennen zu lernen, um zu erfahren, ob durch die Doppelketongruppe diese Eigenthümlichkeit wieder aufgehoben würde, oder ob hier eine tiefer gehende Besonderheit der zum Anthracen gehörenden Carbonsäure vorläge.

Die Anthrachinoncarbonsäure wird nach unseren Erfahrungen am besten aus einmal aus Alkohol umkrystallisirtem Methylantrachinon bereitet, dessen lockere Krystallnadeln den regelmässigen Verlauf der Oxydation begünstigen.

Zu 1 Theil Methylantrachinon in soviel Eisessig, dass in Wasserbadhitze Alles in Lösung bleibt, werden allmählich 1½ Ge-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht versäumen darauf aufmerksam zu machen, dass die neuen Formeln, welche Hr. E. v. Meyer im Journ. pr. Chem. 29, 139 für Anthracen und Anthrachinon aufgestellt hat:



nicht allein deshalb bedenklich erscheinen, weil sie allen Erfahrungen entgegen, ein Kohlenstoffatom zweimal mit demselben Benzolkern gebunden annehmen. Vielmehr stehen sie, ohne irgend eine Thatsache besser als die bisher üblichen Formeln zu erklären, und trotz der gegentheiligen Behauptungen des Hrn. E. v. Meyer auch mit einer grossen Zahl von Beobachtungen in Widerspruch, u. A. mit folgenden:

1) dem Beweis von v. Pechmann (diese Berichte XII, 2126), dass beide Benzolkerne des Anthrachinons Phtalsäureresten angehören;

2) der Bildung von Anthracen aus Acetylentetrabromid, Benzol und Aluminiumchlorid von Anschütz und Eitzbacher (diese Berichte XVI, 623);

3) der Bildung von Dimethylantracen aus Aethylidenchlorid, Benzol und Al_2Cl_6 von Angelbis und Anschütz (diese Berichte XVII, 165);

4) der Bildung von Anthracenhydrür und Anthracen aus *o*-Brombenzylbromür von Jackson und White (diese Berichte XII, 1965), obwohl ich die letztere Reaktion ihres anscheinend unglatteren Verlaufs halber hier weniger betonen will.

Liebermann.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2609.

wichtstheile Chromsäure, die man vorher mit Wasser zerfliessen lässt und dann mit etwas Eisessig verdünnt, zugegeben, hierauf wird circa 3 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser gefüllte Masse kocht man zweckmässig mit verdünnter Schwefelsäure aus, um hartnäckig zurückgehaltenes Chromoxyd zu entfernen und trennt dann durch Ammoniak die Säure von dem in beträchtlichen Mengen gebildeten Anthrachinon. In dieser Weise wurden 40 pCt. der theoretischen Ausbeute an Säure erhalten.

Anthrachinoncarbonsäurechlorid, $C_{14}H_7O_2 \cdot COCl$.

Wird die Säure mit etwas mehr als ihrem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid erwärmt, so tritt unter Verflüssigung Reaktion ein. Nachdem man das meiste Phosphoroxychlorid fortgekocht hat, bildet der erkaltete Kolbeninhalt eine hellgelbe, strahlig krystallinische Masse, welche man nach dem Erkalten fein pulvert und zur Zerstörung der überschüssigen Chloride des Phosphors mit Wasser anrieben einige Stunden stehen lässt und dann auf Porzellan absaugt.

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen, schwach gelblichen Nadeln, welche bei 147° schmelzen. In Ligroin sind sie schwerer löslich. Die Lösungen fluoresciren nicht. Das Chlorid hat einen zwar schwachen, aber unangenehmen und haftenden Geruch.

	Gefunden	Berechnet
C	67.29	66.54 pCt.
H	2.77	2.58 "
Cl	13.27	13.12 "

Das Chlorid ist gegen Wasser sehr beständig. Nachdem es im fein gepulverten Zustand während 120 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit dem 100fachen Gewicht Wasser zusammengestanden hatte, waren erst 7.5 pCt. in Säure umgewandelt. Unter denselben äusseren Reaktionsbedingungen war Benzoylchlorid in 6 Stunden vollständig (Gefunden 99 pCt.) in Benzoësäure übergegangen. Die so auffällige Eigenschaft des Chlorids, wodurch es sowohl wie sein Amid an die entsprechenden Derivate der Sulfonsäuren erinnert, entspricht nicht einer regelmässigen Zunahme in der Benzol- durch die Naphtalin- zur Anthracenreihe, da auch das Chlorid der α -Naphtoësäure nach A. W. Hofmann¹⁾ und das der β -Naphtoësäure nach Vieth²⁾ durch Wasser sehr leicht zersetzlich sind.

Das Chlorid wird auch nicht durch Kochen seiner Benzollösung mit Quecksilbercyanid, Silbercyanid oder Natrium verändert.

¹⁾ Diese Berichte I, 41.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180. 318.

Anthrachinoncarbonsäureäthylester, $C_{14}H_7O_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Mit kaltem Alkohol zersetzt sich das Chlorid langsam, doch fanden wir es nach 18 stündigem Zusammenstehen vollständig in den Ester umgewandelt. Beim Kochen ist dies nach einiger Zeit der Fall. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt der in Alkohol leicht lösliche Ester in hübschen bei 147° schmelzenden Nadeln. Die Lösung fluorescirt nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	73.34	72.86 pCt.
H	4.64	4.29 »

Anthrachinoncarbonsäureamid, $C_{14}H_7O_2 \cdot CONH_2$.

Die Verbindung bildet sich, wenn man Ammoniakgas durch eine Lösung des Chlorids in Benzol leitet. Es scheidet sich ein gelblich weisser schleimiger Niederschlag ab, der nach Entfernung des Benzols mit Wasser gewaschen, und da er in Benzol und Alkohol schwer löslich ist, am besten aus einer Mischung von Benzol und Eisessig umkrystallisirt wird; die so erhaltenen Nadeln schmelzen noch nicht bei 280° .

	Gefunden	Berechnet
C	71.49	71.71 pCt.
H	4.04	3.70 »
N	5.67	5.57 »

Auch das Säureamid ist durch seine Beständigkeit seltsam ausgezeichnet. Von verdünntem Kali wird es beim Kochen nicht zerlegt, dies geschieht erst bei Anwendung stärkerer Lauge. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure tritt zwar Wärmeentwicklung ein, die aber von der Bildung eines Sulfats der Verbindung herzurühren scheint, da aus der kalt bereiteten Lösung in concentrirter Schwefelsäure Wasser das unveränderte Amid fällt. In der Wärme dagegen zerlegt die Schwefelsäure das Amid.

Anthrachinoncarbonsäureanilid, $C_{14}H_7O_2 \cdot CONHC_6H_5$.

Aus dem Chlorid und Anilin die verhältnissmässig stärker gegen einander reagiren, gebildet, krystallisirt die sehr schwer lösliche Verbindung aus Xylol in kleinen bei $258-260^\circ$ schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	77.00	77.06 pCt.
H	4.67	3.99 »

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Anthrachinoncarbonsäure nur sehr schwer Substitutionsprodukte bildet. Vom Brom wird sie bis 200° nicht angegriffen, erst bei höherer Temperatur tritt schwache

Bromwasserstoffentwicklung ein. In Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht löst sie sich unverändert. Dagegen wird ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht nitriert. Die Nitrosäure scheidet sich als schweres gelbes Pulver ab. Von unveränderter Anthrachinoncarbonsäure lässt sich die Nitrosäure durch überschüssiges verdünntes Alkali trennen, in welchem das Salz der ersteren Verbindung unlöslich ist. Die so erhaltene Säure ist

Mononitroanthrachinoncarbonsäure, $C_{14}H_6(NO_2)O_2 \cdot CO_2H$.

	Gefunden	Berechnet
C	61.16	60.60 pCt.
H	2.76	2.36 »

Sie krystallisirt aus Eisessig in kleinen Nadelchen, schmilzt über 300° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen violetten, den aus Nitroanthrachinon erhaltenen analogen Farbstoff.

225. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon.

(Eingegangen am 8. April.)

Die Farbstoffbildung, welche bei der Behandlung von Nitroanthrachinonen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, ist schon vor vielen Jahren von Graebe und Liebermann¹⁾, und von Böttger und Petersen²⁾ beobachtet, und in neuerer Zeit von Liebermann und Hagen³⁾ wieder eingehender untersucht worden. Den Letzteren gelang es die ziemlich komplexe Reaktion aufzuklären. Nach ihnen besteht die Umwandlung der Nitroanthrachinone beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure darin, dass durch die Oxydationswirkung der Nitrogruppen Wasserstoffatome des Anthracenkerns in Hydroxyle übergeführt, die Nitrogruppen selbst aber in Amidogruppen verwandelt und dann gleichfalls theilweise durch Hydroxyle ersetzt werden. Die entstandenen farbigen Verbindungen sind demnach Oxyamidoanthrachinone. Der Beweis für die Anwesenheit von Amidogruppen in den Reaktionsprodukten wurde von Liebermann und Hagen dadurch geführt, dass durch salpetrige Säure in alkoho-

¹⁾ Diese Berichte III, 905; IV, 231.

²⁾ Diese Berichte IV, 229; Ann. Chem. Pharm. 160, 158.

³⁾ Diese Berichte XV, 1801.

lischer Lösung der Stickstoff sich aus der Verbindung eliminiren liess; aus dem dabei entstandenen Oxyanthrachinonen liess sich dann ein Theil des Baues der Verbindung erkennen.

Die von Liebermann und Hagen specieller untersuchte Verbindung hatte die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}N_2O_7$; es blieb indessen unentschieden, ob diese als eine atomistische Verbindung zweier Moleküle eines Anthrachinonderivates, oder als eine molekulare Mischung von $C_{14}H_9NO_3$ (Amidoerythroxyanthrachinon) und $C_{14}H_9NO_4$ (Amidopurpuroxanthin) aufzufassen sei.

Anfangs glaubten die genannten Forscher, dass diese Verbindung aus Binitroanthrachinon entstanden sei. Da sie aber ein rohes Ausgangsmaterial angewendet hatten, von dem es sich herausstellte, dass es noch viel Mononitroanthrachinon enthalten hatte, so wurde ihnen, zumal die erwähnten Untersuchungen sich nur auf eine der entstandenen Verbindungen bezogen, die Abstammung der letzteren zweifelhaft. Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich daher die Untersuchungen von einem reinen Binitroanthrachinon, welches seitdem von Römer¹⁾ ausführlicher beschrieben worden war, ausgehend wieder aufzunehmen. Dies erschien um so wünschenswerther, als Claus und Engelsing inzwischen²⁾ eine von ihnen gewonnene Nitroanthrachinonsulfonsäure ebenfalls der Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure unterworfen und den dabei entstandenen, den obigen analogen Farbstoffen, Formeln beigelegt hatten, wonach sie Nitroderivate, nämlich Abkömmlinge der Nitrodioxyanthrachinonsulfonsäure, sein sollten. Gegen diese Auffassung der Verbindungen erklärte sich indessen Liebermann³⁾ gestützt auf seine obenerwähnten Erfahrungen, indem er geltend machte, dass die Claus'schen Farbstoffe der Analogie nach Amidodioxyanthrachinonsulfonsäurederivate sein müssten. Trotz der von dieser Anschauungsweise bedingten, nicht unbeträchtlichen Zusammensetzungsverschiedenheit, fanden Claus und Engelsing⁴⁾ durch neue Analysen die Ansicht von Liebermann der Hauptsache nach bestätigt. Meine eigenen Untersuchungen bezogen sich auf die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure einerseits auf das sogenannte I, IV-Diorthonitroanthrachinon, andererseits auf Nitroanthrachinonsulfonsäure. Bezüglich letzterer Substanz sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Bezüglich der ersteren Reaktion hat sich ergeben, dass sie eine ganze Reihe von Produkten liefert, welche sich entsprechend den von Liebermann gegebenen Erklärungen bilden. Auch in ihnen können die Amidogruppen nachgewiesen und eliminirt

¹⁾ Diese Berichte XVI, 363.

²⁾ Diese Berichte XV, 1521.

³⁾ Diese Berichte XVI, 54.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 902.

und dadurch die einzelnen Verbindungen auf diesem Wege zu Oxyanthrachinonen abgebaut werden. Auch hier zeigte es sich, dass diesen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten überall eine verdoppelte Formel mit 28 Kohlenstoffatomen zu Grunde liegt. Ferner ist es durch den grösseren Stickstoffgehalt meiner Verbindungen wahrscheinlich geworden, dass die von Liebermann und Hagen untersuchte Verbindung $C_{28}H_{18}N_2O_7$ von Mononitroanthrachinon her stammt.

Die Darstellung des reinen Diorthonitroanthrachinons geschah nach den Angaben von Römer. Doch ist die Darstellung grösserer Mengen reinen Materials auch auf diesem Wege misslich, weil das Auskochen mit Alkohol sehr lange fortgesetzt werden muss, und die Anwendung von Extraktionsapparaten dabei nicht zum Ziele führt.

Die Behandlung des reinen Diorthonitroanthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure wurde genau in der von Liebermann und Hagen angegebenen Weise ausgeführt, wobei dieselben Reaktionserscheinungen wie von jenen beobachtet wurden. Das Reaktionsgemisch, durch Eingiessen in Wasser gefällt, stellte einen braunrothen Niederschlag dar, welcher sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe grossentheils auflöste.

Nach einer grossen Reihe von Versuchen ergab sich schliesslich, dass dieses Gemisch 4 Farbstoffe enthält, von denen zwei eine in kaltem Alkali lösliche Gruppe bilden, welche aus einem rothen (1a) und einem rothvioletten (1b) Farbstoff besteht, während die andere Gruppe zwei in kaltem Alkali unlösliche Farbstoffe, und zwar einen blauen (2a) und einen rothen (2b) enthält.

Aus ihren alkalischen Lösungen fallen alle diese Farbstoffe auf Zusatz von Salzsäure in rothbraunen Flocken aus. Sie lösen sich alle unverändert in concentrirter Schwefelsäure und sublimiren unter theilweiser Zersetzung in rothen bis blauvioletten, dem Indigo ähnlichen Dämpfen, die sich zu nadelförmigen Krystallen condensiren. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geben sie alle Anthracen. Die Farbbezeichnungen dieser Verbindungen beziehen sich auf die Farbe ihrer alkoholischen Lösungen, aus welchen man sie in krystallinischer Form erhält.

Zur Trennung der einzelnen Farbstoffe wurde das pastenförmige Reaktionsprodukt 2—3 Mal mit 2 procentiger Kalilauge ausgekocht. Der hierbei bleibende Rückstand besteht zum grössten Theil aus dem Farbstoff 2a, der auf weiter unten angegebenen Weise daraus gewonnen wurde. Die tiefblauviolette alkalische Lösung scheidet nach dem Erkalten einen voluminösen röthlichvioletten Niederschlag ab, der aus den in kaltem Wasser unlöslichen Alkalisalzen der Farbstoffe 2a und 2b besteht.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und das noch tiefviolett gefärbte Filtrat mit Salzsäure gefällt. Letzterer Niederschlag enthält die

Farbstoffe 1a und 1b, aus deren Gemisch kalter Alkohol namentlich 1a auszieht. Zweckmässig verfährt man so, dass man mit unzureichenden Mengen heissen Alkohols extrahirt, erkalten lässt und dann filtrirt. Der dunkle Rückstand besteht aus dem in Alkohol schwerer löslichen rothvioletten Farbstoffe 1b, der durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Mittel erhalten werden kann. Die vollständige Trennung des Farbstoffes 1b von 1a erkennt man mittelst des Spectroskops durch das weiter unten angegebene, sehr charakteristische Absorptionsspectrum, welches Farbstoff 1b in concentrirter Schwefelsäure zeigt.

Die Farbstoffe 2a und 2b werden auf folgende Weise getrennt: Die Gesamtmasse des in kaltem Alkali unlöslichen und des aus dem heissen Alkali beim Erkalten ausgefallenen Farbstoffes wird getrocknet, fein gepulvert und auf dem Wasserbade in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Durch Eintragen in viel Wasser fällt man, erhitzt zum Kochen, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit Wasser aus. Die nicht getrocknete, pastenförmige Masse wird im Extraktionsapparate mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol fast vollständig gelöst. Die tiefblauviolette Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine aus kupferglänzenden Krusten bestehende krystallinische Masse, aus der sich durch nicht zu grosse Mengen Alkohol der Farbstoff 2b ausziehen lässt. Um den zurückgebliebenen Farbstoff 2a von 2b vollständig zu befreien, wäscht man den Rückstand auf dem Filter solange mit einem Gemisch von Aether und Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr den zwischen D und E liegenden Absorptionsstreifen des von rothen Körpers 2b zeigt.

Farbstoff 1a, $C_{28}H_{17}N_3O_9$. Der auf angegebene Weise isolirte rothe Farbstoff 1a krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, metallglänzenden Nadeln mit grünlichem Schimmer. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser mit schön rother, fuchsinähnlicher Farbe. Er löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol mit tiefrother Farbe. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht mit tiefblauvioletter Farbe. Die Analysen dieses Körpers stimmen am besten mit der Formel $C_{28}H_{17}N_3O_9$:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	61.81	61.85	62.33 pCt.
H	4.17	3.92	3.15 „
N	7.31	—	7.85 „

Farbstoff 1b, $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$. Der Farbstoff ist in Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Aether mit rothvioletter Farbe und schön gelber Fluorescenz. Letztere Lösungen zeigen ein prachtvolles Absorptionsspectrum, welches aus zwei scharf begrenzten starken Linien in Grün, die von je einer schwächeren begleitet sind, aus einer

noch schwächeren in der Mitte des Blaus und aus einer zwischen Gelb und Grün besteht. Er löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauvioletter Farbe und bräunlichrother Fluorescenz und zeigt in dieser Lösung ein Absorptionsspectrum, welches aus zwei tiefdunklen breiten Bändern, im Gelb und im Grün, und aus einer feinen Linie im Roth besteht. In Alkalien löst sich dieser Farbstoff mit tiefblauer Farbe. Im trocknen Zustande stellt er ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver dar, das beim Zerreiben Metallglanz zeigt. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich in rothvioletten Dämpfen, die sich zu kleinen, braunen Nadeln condensiren. Seine Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	58.06	57.30	57.24 pCt.
H	3.34	3.51	2.89 »
N	7.53	7.07	7.15 »

Farbstoff 2a, $C_{28}H_{18}N_4O_7$. Behufs Reindarstellung wurde der Farbstoff aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Er bildet kupferglänzende, braune Nadelchen. In Wasser ist er unlöslich. In verdünnten siedenden Alkalien löst er sich sehr schwer und fällt beim Erkalten wieder aus. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol mit schöner, tiefblauer Farbe. Die fluorescirenden Lösungen zeigen zwei charakteristische, starke Absorptionsbänder bei d und D, die in stärkerer Verdünnung von je einer feinen Nebenlinie begleitet sind. Alkalien färben diese Lösungen kornblumenblau und ändern zugleich das Spectrum. Die Verbindung sublimirt in indigoähnlichen, blauen Dämpfen, die sich zu feinen, kupferglänzenden Nadeln condensiren.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	63.94	64.29	64.36 pCt.
H	4.54	3.80	3.44 »
N	10.34	—	10.72 »

Farbstoff 2b, $C_{28}H_{17}N_3O_9$. In Alkalien löst sich der Farbstoff schwer mit schön blauvioletter Farbe und fällt beim Erkalten in rothbraunen Flocken wieder aus. Die rothen, fluorescirenden Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen zwei charakteristische Absorptionsstreifen auf D und zwischen D und E. Aus Alkohol erhält man ihn als braunrothes, krystallinisches Pulver. Er ist mit 1a gleich zusammengesetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{17}N_3O_9$
	I.	II.	
C	62.00	—	62.33 pCt.
H	3.89	—	3.15 »
N	7.75	7.88	7.85 »

An vorgenannten Farbstoffen erhielt ich aus je 100 g Dinitroanthrachinon:

20—25 g des rothen	Farbstoffes	(1a)
8—10 g » rothvioletten	»	(1b)
7—8 g » blauen	»	(2a)
und 3—4 g » rothen	»	(2b)

Näheren Aufschluss über den Bau dieser Verbindungen gab die Zersetzung derselben mit Kaliumnitrit. Zu diesem Ende wurde jeder der obengenannten 4 Farbstoffe für sich im Kolben auf dem Wasserbade in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure vollständig gelöst und unter gelindes Erwärmen KNO_2 in kleinen Stückchen, so lange hinzugefügt, bis die Lösung braunroth geworden war. Die Lösungen wurden nach dem Erkalten vorsichtig in grössere Mengen absoluten Alkohols eingetragen und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Sie wurden dann vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat heiss filtrirt. Nach dem Verjagen des Alkohols lieferten die sämtlichen Farbstoffe beim Verdünnen mit Wasser stickstofffreie, voluminös flockige Niederschläge, welche sich bei der Untersuchung als Dioxyanthrachinone erwiesen, die sich bei diesem Verfahren fast quantitativ bilden.

Der blaue Farbstoff 2a liefert hierbei Anthrarufin, wie aus Folgendem hervorgeht.

Der auf angegebene Weise erhaltene hellgelbe Niederschlag löst sich schwer in Barytwasser, leicht in Alkalien mit rothvioletter Farbe. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich. Er sublimirt leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern, die bei $270\text{--}275^\circ$ schmelzen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist karminroth, fluorescirt und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, welches mit dem des direkt verglichenen Anthrarufins vollständig zusammenfiel. Die Zusammensetzung ist die des Anthrarufins.

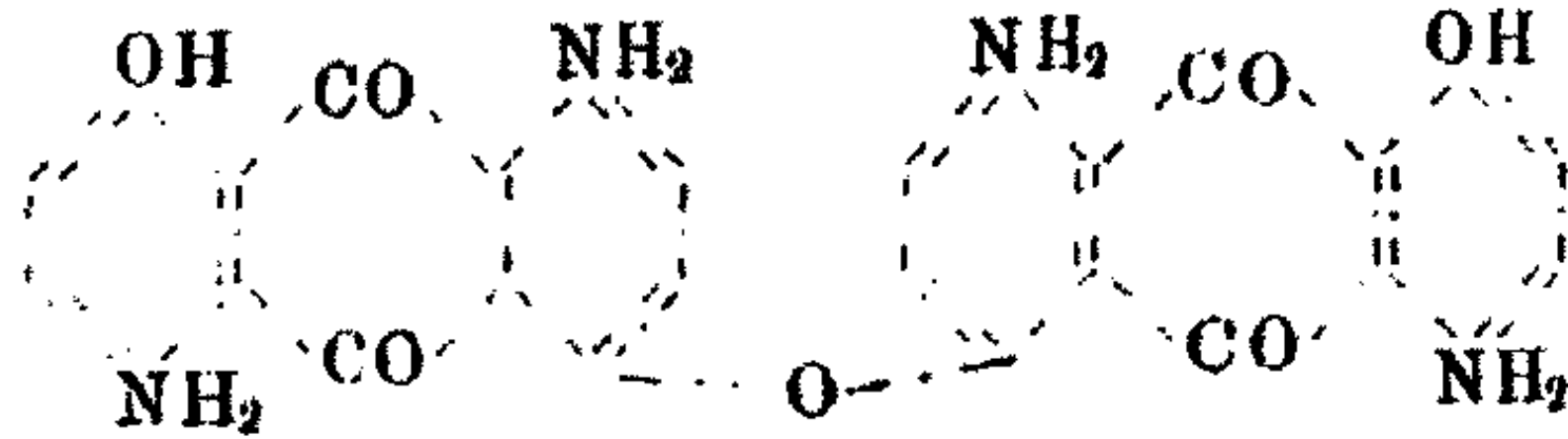
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$
C	70.40	70.00 pCt.
H	4.10	3.33 »

Die Acetylverbindung wurde aus Alkohol in seideglänzenden, gelben Nadeln erhalten, welche bei 240° schmolzen (Diacetylanthrarufin schmilzt bei 244°).

Der zu Grunde liegende blaue Farbstoff 2a kann hiernach als das Anhydrid eines Diamidoanthrarufins betrachtet werden, wozu die Rohformel $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ stimmt. Da nun die Nitrogruppen des Diorthonitroanthrachinons, und in Folge dessen die Amidgruppen des Farbstoffes, sich ebenfalls in der Anthrarufinstellung¹⁾ befinden, und es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 363.

nur zwei solche Stellungen im Anthracenkern giebt, so ist die Constitution des Farbstoffes folgende:



Wie sich aus einer derartigen Verbindung durch Eliminirung der Amidgruppen und Lösung der anhydrischen Bindung durch Zufuhr eines Wassermoleküls Anthrarufin bilden kann, ist leicht verständlich.

Der rothe Farbstoff 1a gab nach der Nitrosirung *m*-Benzdioxyanthrachinon und ein, wie es scheint, bis jetzt noch unbekanntes Dioxyanthrachinon. Die Trennung dieser Verbindungen geschah durch Auskochen des bei der Behandlung mit salpetriger Säure erhaltenen braunen Niederschlags mit Barytwasser.

Der in Barytwasser mit rothgelber Farbe lösliche Theil fällt durch Salzsäure in hellgelben Flocken. Er löst sich in Alkalien und Ammoniak mit tiefgelber Farbe. Aus Alkohol und Aether krystallisirt er in hellgelben feinen Nadeln, die bei 280—285° schmelzen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder. Er sublimirt unter unbedeutender Verkohlung in gelben, glänzenden Nadeln. Beim Schmelzen mit Alkali giebt er leicht Isopurpurin. Auch die übrigen vom *m*-Benzdioxyanthrachinon von Schunk und Römer¹⁾ angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen überein.

Die Analyse ergab

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₄
C	69.84	70.00 pCt.
H	3.66	3.33 "

Der in Barytwasser unlösliche Theil, durch heisse Salzsäure in Freiheit gesetzt, wird von Alkalien und Ammoniak mit violettrother Farbe gelöst. Aus Alkohol und Aether krystallisirt er in tiefrothen Nadeln. In Vitriolöl löst er sich mit rothgelber Farbe. Er sublimirt schon bei niedriger Temperatur in orangerothern Blättchen oder Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Seine Acetylverbindung krystallisirt in graugelben Nadeln, die bei 160—165° schmelzen. Er färbt Beizen nicht. Seine Zusammensetzung ist die eines Dioxyanthrachinons.

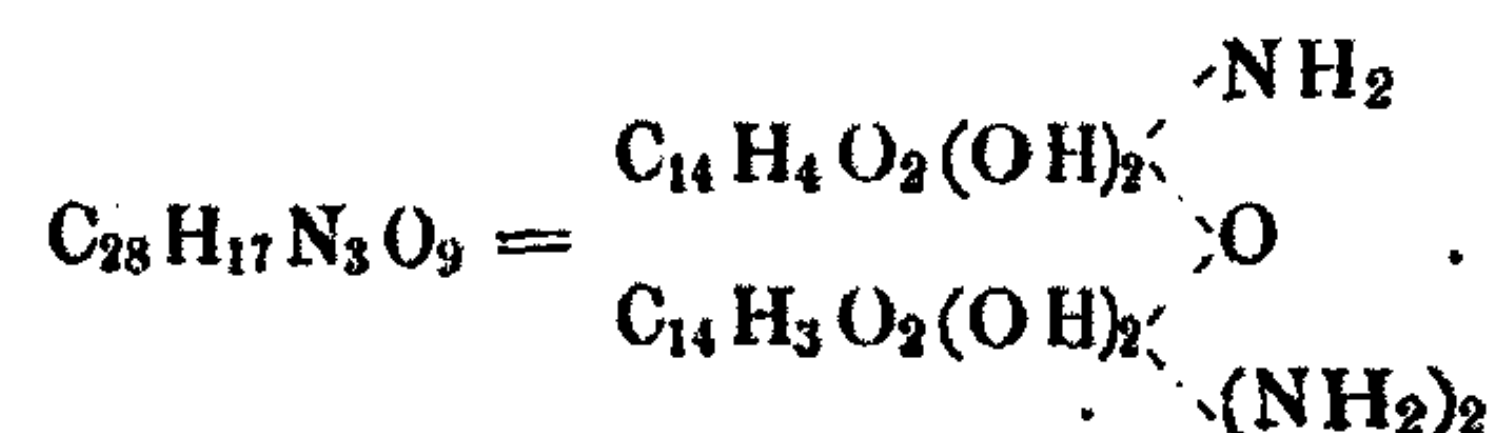
	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₄
C	70.20	70.00 pCt.
H	3.78	3.33 "

¹⁾ Diese Berichte X, 1225.

Dieses Isomere des Alizarins konnte vorläufig mit keinem der 9 bis jetzt bekannten Dioxyanthrachinone identificirt werden. Am nächsten kommt es dem Chrysazin. Allein beim direkten Vergleich mit dem letzteren zeigten sich beträchtliche Abweichungen. So ist das Chrysazin in Ammoniak unlöslich, und seine Acetylverbindung schmilzt erst bei 227—232°. Ausserdem differiren auch die Lösungsfarben beider Körper von einander. Der umständliche Weg der Darstellung hat das weitere Studium dieser Verbindung aufgehalten; sie soll aber demnächst genauer untersucht werden, da sie möglicherweise das letzte noch fehlende Isomere Dioxyanthrachinon ist.

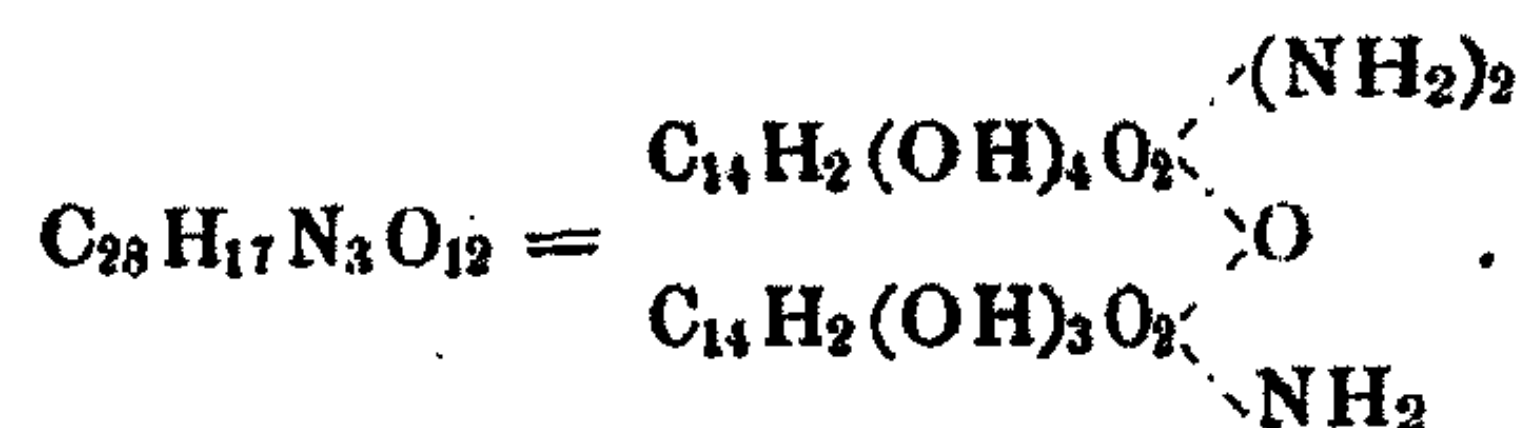
Der rothe Farbstoff 1a ist demnach ebenfalls als ein amidirtes Oxyanthrachinon anzufassen. In Uebereinstimmung mit der Formel $C_{23}H_{17}N_3O_9$ dieses Körpers sollte man aber bei der Behandlung mit salpetriger Säure neben einem Dioxy- ein Trioxyanthrachinon erwarten. Die beobachtete Spaltung im Dioxyanthrachinon lässt sich jedoch verstehen, wenn man eine gleichzeitige Reduktion der Oxygruppen durch die salpetrige Säure annimmt, wie sie von Nienhaus¹⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Alizarin und von Purpurin in Vitriolöl thatsächlich gefunden worden ist, wobei derselbe Anthrachinon erhielt. Für diese Annahme spricht vielleicht auch das zuweilen auftretende Absorptionsspectrum des Erythrooxyanthrachinons in der Lösung des zuletzt beschriebenen Dioxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure.

Demnach liesse sich die Constitution des Farbstoffes 1a etwa so ausdrücken:



Der rothviolette Farbstoff 1b lieferte bei der Behandlung mit KNO_2 glatt und vollständig ein einheitliches, stickstoffreies, in Barytwasser unlösliches Produkt, welches mit dem zuletzt beschriebenen Dioxyanthrachinon vollkommen identisch ist.

Auch hier gelangt man zu einem Verständniss der Reaction nur, wenn man eine gleichzeitige Reduktion durch die salpetrige Säure zulässt. Die Constitution des stickstoffhaltigen Farbstoffes 1b könnte demnach durch folgende Formel ausgedrückt werden:



¹⁾ Diese Berichte VIII, 774.

Der rothe Farbstoff 2b gab nach der Nitrosirung ebenfalls ein einheitliches Produkt. Es wurde in bräungelben Flocken erhalten. Der Niederschlag giebt mit Barytwasser einen unlöslichen rothen Lack. In Alkalien ist er mit rothgelber Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe. Er sublimirt bei ziemlich niedriger Temperatur in gelben, langen Blättchen, die bei 191—195° schmelzen. Seine Zusammensetzung konnte der nur geringen zur Verfügung stehenden Menge des Farbstoffes 2b wegen vorläufig nicht festgestellt werden. Die äusseren Eigenschaften dieser Verbindung scheinen mit denen des Chrysazins übereinzustimmen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

226. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfosäure und über die Constitution der letzteren.

(Eingegangen am 8. April.)

Zum Zwecke dieser Untersuchung wurde nach den Angaben von Claus ¹⁾ eine grössere Menge α -Nitroanthrachinonsulfosäure dargestellt. Die aus anthrachinonsulfosaurem Natron und Salpeterschwefelsäure erhaltene Reaktionsmasse wurde mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und von dem Nitrirungsgemisch, das eine zweite, isomere Sulfosäure gelöst enthält, gut abgesaugt. Die Eigenschaften der Säure stimmen mit den von Claus angegebenen überein. Die Analyse ergab die geforderten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_2 \begin{cases} NO_2 \\ SO_3H \end{cases}$
S	9.52	9.60 pCt.
N	4.42	4.41 »

Es war wünschenswerth, von vornherein festzustellen, wo sich in dieser Nitrosulfosäure die Substituenten befinden. Für die Sulfogruppe ist die Stellung bekannt, da man von *m*-anthrachinonsulfosaurem Natron ausgeht. Zur Kenntniss der Stellung der Nitrogruppe gelangt man durch Ueberführen der Nitroanthrachinonsulfosäure in ihr Dioxyanthrachinon.

Zunächst wurde die Amidoanthrachinonsulfosäure dargestellt, indem 1 Theil der Nitrosulfosäure mit etwa 2 Theilen fein gekörnten Zinns gemengt, mit Salzsäure zu einem Brei angerührt und das Ge-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1521

misch bis zum Einleiten der Reaktion erwärmt wurde. Nach Beendigung der Reaktion bildet das abgekühlte Produkt einen homogenen, dicken Brei grauer Nadelchen, welche nach dem Anrühren mit wenig Wasser abfiltrirt werden. Diese Substanz ist die Amidoanthrachinonsulfosäure. Man löst sie kochend in concentrirter Sodalösung auf, filtrirt heiss und erhält beim Erkalten der rothen Lösung einen Brei schön orangerother, seidglänzender Nadeln des Natronsulzes, welche sich auf Porzellan fast völlig rein absaugen lassen.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; durch nicht zu verdünnte Mineralsäure wird aus ihm die freie Säure in grauen, silberglänzenden Nadeln gefällt.

Erythrooxyanthrachinonsulfonsäureanhydrid,



Dieser eigenthümliche Körper bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung in folgender Weise: Amidoanthrachinonsulfosäure wird in Essigsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und zur tiefrothen Lösung eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit unter Umrühren vorsichtig zugefügt, bis die Lösung sich zu entfärben beginnt. In einigen Sekunden nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an, und scheidet fortwährend eine Substanz in grauen Nadeln aus, die schon in diesem Zustande völlig rein ist.

Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und sehr schwer löslich in Eisessig. Von Mineralsäuren wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen. Auch Natron und Sodalösungen greifen sie in der Kälte nicht an. Erst beim Kochen mit Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf, fällt aber durch verdünnte Salzsäure dann nicht mehr aus. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung ein hellgelbes Pulver, das aber nicht mehr die frühere Substanz, sondern in Wasser leicht löslich ist. Sie verkohlt ohne vorher zu schmelzen schon unter 100° unter Entweichen eines gelben Dampfes. Sie ist stickstofffrei und enthält noch Schwefel.

Die Analysen der bei 65° bis zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	58.04	58.46	58.74 pCt.
H	3.08	2.82	2.09 »
S	10.89	—	11.18 »

Das durch Kochen dieser Substanz mit Alkali und Fällen mit concentrirter Salzsäure erhaltene gelbe Pulver enthält 1 Mol. Wasser mehr und erwies sich als die freie

Erythrooxyanthrachinonsulfonsäure, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}$

Am besten erhält man diese Säure durch zweistündiges Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre auf 150—160°. Sie scheidet sich dann in schönen, gelben, glänzenden Blättern aus, die filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und gut getrocknet werden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt am besten aus Salzsäure. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht mit schön rother Farbe löslich.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung dieser Säure fällt das Silbersalz als hellgelbes Pulver, das aus Wasser in goldglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse dieses Salzes ergab:

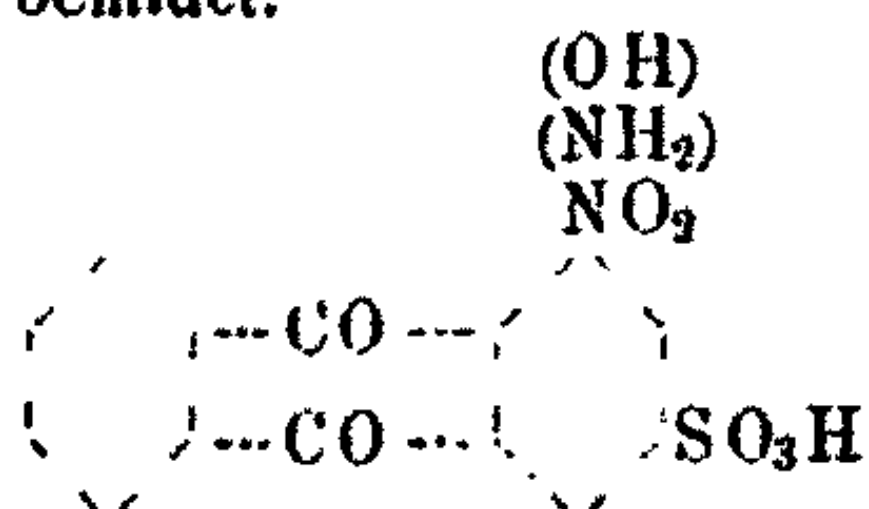
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_2 \begin{matrix} OH \\ SO_3Ag \end{matrix}$
Ag	26.15	26.27 pCt.

Beim Schmelzen dieser Säure sowie ihres Anhydrids mit Alkalien erhält man ein glatt Dioxyanthrachinon, welches, seinen ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften nach, sowie durch das Anfärben von Beizen mit dem Alizarin leicht identificirt werden konnte¹⁾. Seine Acetylverbindung ergab den Schmelzpunkt 185—188°.

Die Verbrennung des sublimirten und aus Alkohol umkrystallisirten Alizarins ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_4$
C	69.77	70.00 pCt.
H	3.74	3.33 »

Hieraus folgt, dass die Nitrogruppe der α -Nitroanthrachinonsulfonsäure sich in der der Sulfogruppe benachbarten Erythrostellung (desselben Benzolkerns) befindet.



¹⁾ Diese durch ihre nahe Beziehung zum Alizarin interessante Oxyanthrachinonsulfosäure ist weder mit den beim theilweisen Verschmelzen der α - und β -Anthrachinondisulfosäuren entstehenden, noch mit denjenigen Oxyanthrachinonsulfosäuren identisch, welche von Perger (Journ. pr. Ch. N. F. Bd. 18, S. 180 ff.) aus Oxy- und aus Erythrooxyanthrachinon durch Sulfuriren darstellte, da die letzteren, nach Perger, überhaupt nicht in Oxyanthrachinone übergeführt werden konnten. Die neue Säure könnte noch wichtiger werden, falls es sich herausstellte, dass sie das bisher nicht aufgefundene Zwischenglied bei der technischen Alizaringewinnung aus Anthrachinonmonosulfosäure bildet. Dieser Frage soll demnächst näher getreten werden. Jedenfalls ergibt sich, dass Alizarin durch Verschmelzen einer bestimmten Oxyanthrachinonsulfosäure entstehen kann.
Liebermann.

Die reine Nitroanthrachinonsulfonsäure wurde im Kolben mit 15 Theilen reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt. Bei 190° löste sich das Gemisch mit rother Farbe auf. Bei 211° findet eine ziemlich heftige Reaction statt. Nach Beendigung der Reaction wurde die tiefbraune Lösung mit dem zweifachen Volumen Wasser versetzt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich ein dunkler, schwer flockiger Niederschlag aus, der in Wasser mit fuchsinrother Farbe sehr leicht löslich ist und mit der Mutterlauge der angegebenen Concentration einen dunklen, schmutzig grünen, leicht filtrirbaren Brei bildet. Der abgesaugte Niederschlag wurde auf porösem Porzellan gebracht und, nachdem die noch daran haftende Schwefelsäure möglichst abgesaugt war, in Wasser gelöst, abgedampft und der erstarrte Rückstand wiederum auf Porzellan gebracht. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine freie Schwefelsäure im Rückstande mehr nachgewiesen werden konnte. Die Substanz besteht dann zum grössten Theil aus einem rothen Farbstoff mit geringen Mengen eines violetten Körpers. Letzterer ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und kann dadurch von dem in Alkohol sehr leicht löslichen rothen Farbstoff getrennt werden.

Der rothe Farbstoff wurde aus alkoholischer Lösung durch Aether als braunes, krystallinisches Pulver erhalten, das in trockenem Zustande eine grüne Farbe besitzt. Er löst sich, wie erwähnt, leicht in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe. In letzteren fluorescirt er und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder. In Alkalien löst er sich mit blauvioletter Farbe.

Seine Verbrennung ergab Zahlen, die mit der Formel einer Dioxy-amidoanthrachinonsulfosäure stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4C_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$
C	50.58	50.14 pCt.
H	3.87	2.68 »
N	4.20	4.14 »
S	9.41	9.55 »

Dies ist aber genau die von Liebermann¹⁾ gegenüber Claus vorhergesagte Zusammensetzung. Die weitere Untersuchung der Verbindung wird vielleicht ihre genauere Constitution aufklären. Die complicirten Anhydride und Aetherschwefelsäuren von Claus habe ich bisher nicht beobachtet, doch habe ich allerdings auch nicht speciell nach denselben gesucht.

Berlin, Organ. Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 56.

227. J. Herzfeld: Ueber einige Derivate des Toluchinolins.

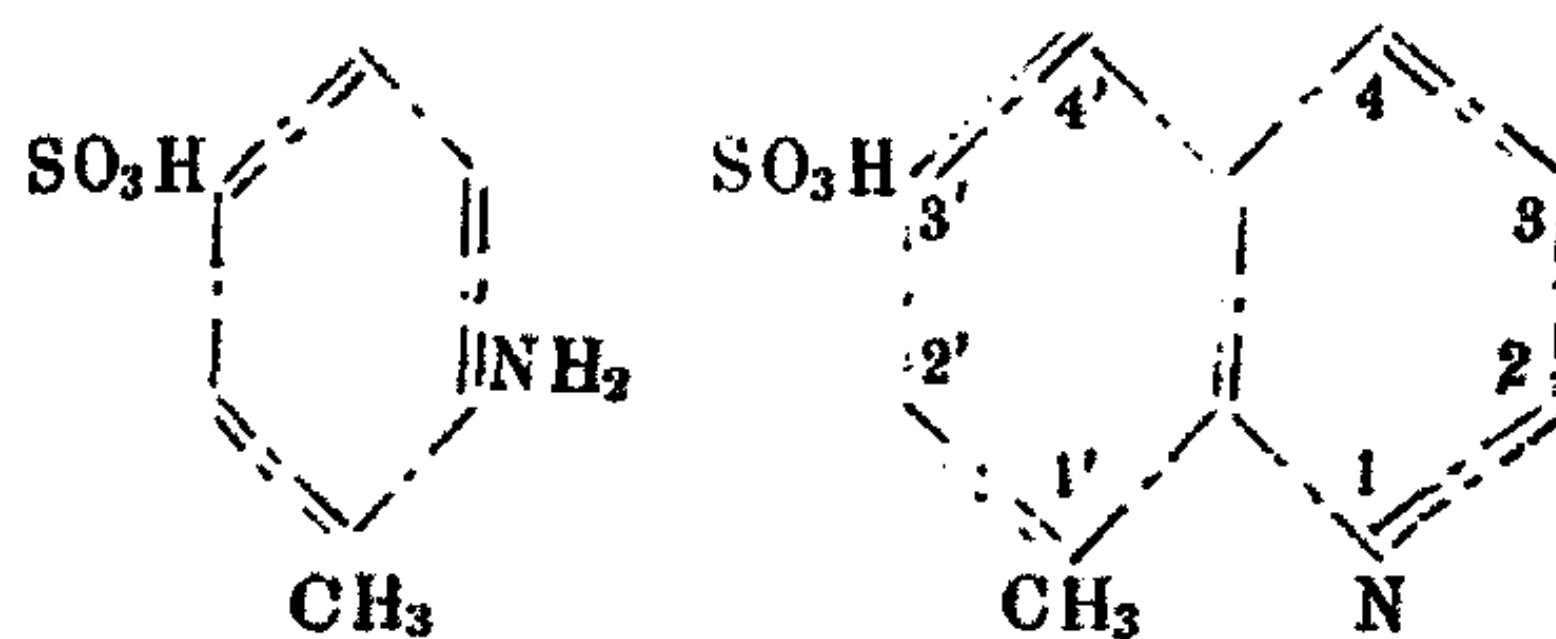
Durch die Veröffentlichungen von Fischer und Willmack¹⁾ über Toluchinolinsulfosäure sehe ich mich genöthigt, einige noch nicht abgeschlossene Versuche über denselben Gegenstand kurz mitzuthellen. α -Methyl- γ -chinolinmonosulfosäure, (N:CH₃:SO₃H, 1:1':3').

Als Ausgangsmaterial diente mir *o*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure, welche ich mir nach der Methode von Neville und Winther²⁾, durch Erhitzen von reinem Orthotoluidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 200–230° darstellte. Diese wurde nach Skraup's Methode in Methylchinolinsulfosäure übergeführt.

50 g *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurden mit 17 g Nitrobenzol, 85 g Glycerin und 70 g Schwefelsäure, nachdem die erste, stürmische-Reaktion vorüber war, 7 Stunden lang auf dem Sandbad vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in die sechsfache Menge Wasser eingetragen und die ausgeschiedene Säure durch Kochen mit viel Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält schön ausgebildete, farblose, schwerlösliche Prismen. Die Ausbeute war fast gleich der angewandten Sulfosäure.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ .CH ₃ .SO ₃ H.N
C	53.7	53.81 pCt.
H	4.3	4.03 „

Diese Verbindung besitzt, die Richtigkeit der für die angewendete *o*-Toluidinsulfosäure angenommenen Constitution vorausgesetzt, die Constitution:



o-Amido-*m*-toluolsulfosäure. α -Methyl- γ -chinolinsulfosäure.

γ -Oxy- α -methylchinolin. Beim Schmelzen der fein gepulverten Sulfosäure mit dem Zwei- bis Dreifachen Aetznatron, welchem die Hälfte seines Gewichtes an Wasser zugefügt worden war, erhält man die Oxyverbindung, welche in derselben Weise isolirt wurde, wie das aus α -Chinolinsulfosäure dargestellte α -Oxychinolin. Die Schmelze hatte eine gelbbraune Farbe. Mit Wasserdämpfen ist die Oxyverbindung nicht flüchtig. Sie wurde daher durch Extrahiren mit Aether isolirt, wobei sie in bei 200° schmelzenden Nadeln gewonnen wird.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 440.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1944.

Die Ausbeute betrug 33 pCt. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine gelbbraune Färbung. In Alkohol ist die Verbindung etwas schwerer löslich, als die später beschriebene δ -Oxyverbindung, α -Methyl- δ -chinolinmonosulfosäure, (N:CH₃:SO₃H, 1:1':4').

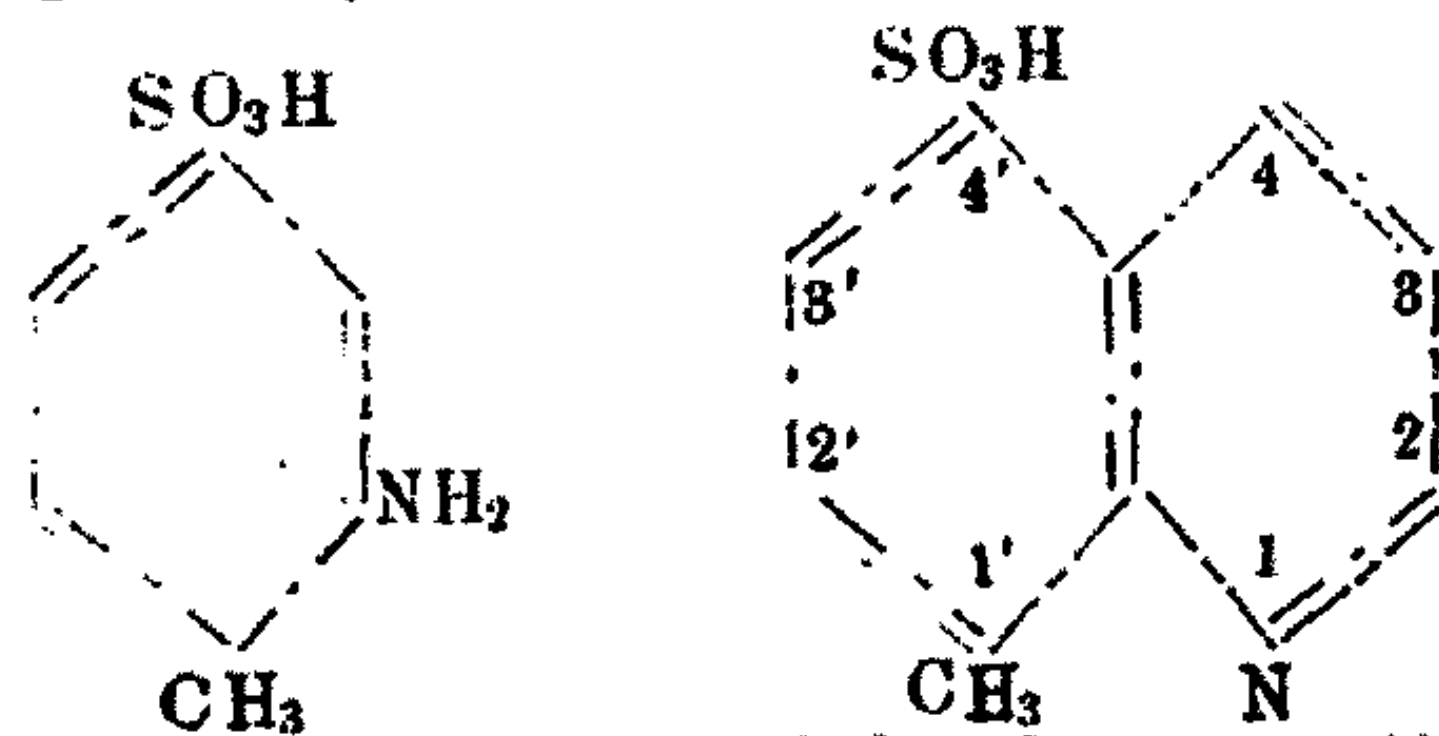
Zur Darstellung dieser Säure diente die *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure, die ich nach Weckwarth¹⁾ durch Sulfuriren und Nitriren von Toluol darstellte. Die Säure trennte ich sorgfältig von der gleichzeitig entstehenden *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure, welche sich durch die Leichtigkeit ihrer Kalk- und Bleisalze auszeichnet. Die Nitrotoluolsulfosäure wurde alsdann in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt. Aus der concentrirten Lösung erhält man schliesslich *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure in Nadeln und Prismen, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung giebt; während die *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure in Rhomboëdern krystallisirt und die wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich roth färbt.

45 g *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure wurden nun wie oben mit 16 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 66 g Schwefelsäure 2½ Stunden auf dem Sandbad erhitzt. Die Ausbeute an Methylchinolinsulfosäure war fast gleich der angewandten Menge Sulfosäure.

Die α -Methylchinolin- δ -sulfosäure krystallisirt aus Wasser in sehr charakteristischen, flächenreichen Krystallen von prismatischem Habitus.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ .CH ₃ .SO ₃ H.N
C	53.65	53.81 pCt.
H	4.21	4.03 »

Die Constitution der *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure ist durch Arbeiten von Beck²⁾, Beilstein und Kuhlberg³⁾, Engelhardt und Latschinoff⁴⁾, Weckwarth⁵⁾, Hayduck⁶⁾ festgestellt. Die Constitution wird durch folgendes Schema versinnlicht, woraus sich für die zugehörige Methylchinolinsulfosäure die Formel



o-Amido-*p*-toluolsulfosäure. α -Methyl- δ -chinolinsulfosäure.

ergiebt.

- 1) Ann. Chem. Pharm. 172, 193.
- 2) Zeitschr. f. Chem. 1869, 211.
- 3) Ann. Chem. Pharm. 155, 21.
- 4) Zeitschr. f. Chem. 1869, 621.
- 5) Ann. Chem. Pharm. 172, 193.
- 6) Ann. Chem. Pharm. 172, 204.

δ -Oxy- α -methylchinolin. Die Schmelze wurde in derselben Weise vorgenommen, wie oben. In der Hitze ist die Schmelze schwarz, in der Kälte dunkelgrün. Das durch Ausschütteln mit Aether isolirte Oxymethylchinolin ist schwer löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt über 260° . Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine röthlich-braune Färbung.

Zu denselben Körpern versuchte ich durch Sulfuriren des Skraup'schen Toluchinolins zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial wandte ich die zwischen 246 — 248° siedenden Antheile eines fabrikmässig dargestellten Toluchinolins an. Nach Skraup ist dies der Siedepunkt des Orthotoluchinolins.

1 Theil Toluchinolin wurde mit 10 Theilen rauchender Schwefelsäure 8 bis 9 Stunden im Oelbade bei 135 — 140° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde alsdann vorsichtig portionsweise unter Umrühren in die 3 bis 4fache Menge Wasser eingetragen. Schon bei der jetzt eintretenden, bedeutenden Wärmeentwicklung schied sich fast alle gebildete Sulfosäure aus.

Eine leicht lösliche Sulfosäure, die sich zugleich gebildet, wurde durch Kochen des Filtrats mit Baryt als Barytsalz gewonnen.

Die Ausbeute betrug 100 pCt. bezüglich 33 pCt. der angewandten Menge Toluchinolin.

Zur vorläufigen Orientirung bezeichne ich die erste der gebildeten Säuren mit (a), die zweite mit (b).

***o*-Toluchinolin(a)monosulfosäure.** Die Säure ist erst in viel siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in schuppenartigen, rhomboëdrischen Blättchen. Krystallwasser enthielt die Säure nicht. Die Alkalisalze sind leicht, die Baryt-, Kalk-, Silber- und Kupfersalze schwer löslich.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_9 \cdot CH_3SO_3H \cdot N$
	I.	II.	
C	53.95	53.71	53.81 pCt.
H	4.60	4.35	4.03 "

(a) Oxyorthotoluchinolin. Die wieder in derselben Weise ausgeführte Schmelze hatte eine schwarzbraune Farbe. Der Oxykörper wurde mit Wasserdämpfen destillirt und so in fast analysenreinem Zustand in farblosen Blättchen erhalten. Charakteristisch ist der vanilleähnliche Geruch. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 94 — 96° . Aus Benzol oder Chloroform erhielt man grosse, messbare Krystalle, die dem Anschein nach monoklin sind. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper in dünnen Nadelchen. Schwerlöslich in Wasser und Aether, löst er sich sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Benzol, Ammoniak, Säuren und verdünnten Alkalien. Setzt man zur alkoho-

lichen Lösung Wasser, so färbt sich die Lösung gelb. In verdünnter, alkoholischer Lösung giebt Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, die sich beim Zusatz von kohlensaurem Natron nicht verändert. Eisenoxydulsulfat giebt eine braunschwarze Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5 \cdot CH_3(OH)N$
C	75.41	75.47 pCt.
H	5.8	5.66 »

o-Toluchinolin(b)monosulfosäure. Aus dem Barytsalz erhielt ich die Säure in schönen, prismatischen Krystallen. Die in Wasser leicht lösliche Säure bildet auch ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot N$
C	53.72	54.1	53.81 pCt.
H	4.3	4.6	4.03 »

(b)Oxyorthotoluchinolin. Die Schmelze der (b)Sulfosäure mit Natron war dunkel gefärbt. Das entstandene Oxymethylchinolin war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wurde durch Extraktion mit Aether erhalten, woraus es in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Bei 85° erweicht die Verbindung und schmilzt erst bei 92–93°.

Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron braun wird.

Sie ist schwer löslich in Aether, hingegen löslich in Chloroform und Alkohol mit gelber Farbe.

Die Ergänzung dieser noch sehr lückenhaften Versuche behalte ich mir vor.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

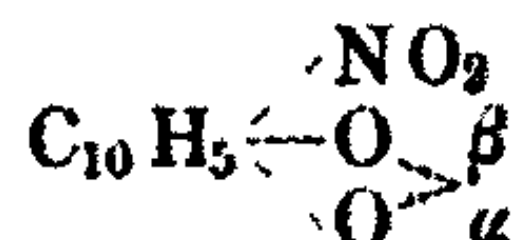
228. Otto Korn: Ueber einige Derivate des Nitro- β -Naphtochinons.

(Eingegangen am 8. April.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des β -Naphtochinons wurde das Phenylazo- β -naphtol, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-OH(\beta)$ benutzt, welches nach der von Liebermann angegebenen Methode¹⁾ in grösseren Mengen dargestellt wurde. Hierbei ist zu bemerken, dass nach Zusatz des Anilinsalzes und des Kaliumnitrits zu der exact ausgefallten

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2860.

Naphtolalkalilösung auch bei Anwendung des β -Naphtols nach längerer Zeit und öfterem Umrühren ohne Zusatz von Alkali die Farbstoffbildung sogar in saurer Lösung allmählich vor sich geht. Das β -Naphtochinon wurde nach der von Stenhouse und Groves¹⁾ gegebenen Vorschrift in das Nitro- β -Naphtochinon



übergeführt.

Amidobioxynaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{OH}^{\alpha}\text{OH}^{\beta}$.

Es erschien mir von Interesse, zu erfahren, ob das Nitro- β -naphtochinon durch Reduktion in dasselbe Amidooxynaphtol übergehen würde, welches Graebe und Ludwig²⁾ aus dem Biimido- α -naphtol erhielten.

Nitro- β -Naphtochinon wurde deshalb mit Zinnsalz und Salzsäure reducirt. Die beim Erkalten grossentheils erstarrte grünliche Krystallmasse wurde auf Porcellan abgesaugt. Das in ihr enthaltene Zinndoppelsalz zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter steter Abnahme des Zinngehaltes; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure erhält man die Verbindung zinnfrei; leichter geschieht dies allerdings durch Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Die schnell einzudampfende Lösung scheidet nach dem Erkalten an der Luft sich bräunende tafelfartige Krystalle ab, welche die erwartete Zusammensetzung



besitzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	17.04	—	16.78 pCt.
H	—	5.10	4.70 »
C	—	56.50	56.70 »

Zum besseren Vergleich wurde das salzsaure Amidooxynaphtol $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ von Graebe und Ludwig nach der von diesen angegebenen Methode aus dem salzsauren Biimidonaphtol dargestellt. Die beiden Isomeren unterscheiden sich namentlich deutlich in ihrem Verhalten zu Ammoniak. Setzt man Ammoniak zu der wässrigen Lösung des Graebe-Ludwig'schen Salzes, so entsteht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 203.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 154.

bei Luftzutritt sofort das glänzende, orangegelbe, später dunkler kantharidenglänzende Nadeln bildende Oximidonaphtol, während bei gleicher Behandlung des durch Reduction aus Nitro- β -naphtochinon erhaltenen Körpers eine gelbe Base gefällt wird, welche an der Luft grüne Häute bildet, die allmählich in ein blaues, zu Boden fallendes Pulver übergehen.

Ein weiterer Unterschied beider Verbindungen besteht darin, dass während Graebe und Ludwig's Verbindung mit verdünnter Salzsäure auf 120° erhitzt Oxynaphtalinsäure bildet, die neue Verbindung bis auf einige Dunkelfärbung hierbei und selbst bei 140° unverändert bleibt. Die neue Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, dass sie Silberlösung schon in der Kälte energisch reducirt und mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag giebt. Wegen ihrer Verschiedenheit von Graebe und Ludwig's Verbindung sowohl, als weil das ihr zugehörige Nitro- β -naphtochinon nach Stenhouse und Groves sich zu Phtalsäure oxydiren lässt, besitzt das neue Amidodioxynaphtalin wahrscheinlich die Constitutionsformel:



Lässt man 2—3 Mol. Anilin auf eine concentrirte siedende alkoholische Lösung von Nitro- β -Naphtochinon nur so lange wirken, als nöthig, um das Nitro- β -Naphtochinon zu lösen, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Brei rother glänzender Nadeln, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auszeichnen und deshalb aus Xylol umkrystallisirt werden mussten, worin sie übrigens auch recht schwerlöslich waren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 253° . Sie sind in verdünnten kalten Alkalien löslich.

Die Analyse stimmte auf das Nitro- β -Naphtochinonanilid.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4O(OH)(NO_2)NC_6H_5$
C	65.16	65.3 pCt.
H	3.85	3.4 »

Die zweite Verbindung, welche man bei überschüssigem Anilin und längerem Kochen als gelbe, bei 183 — 185° schmelzende Nadeln erhält, will ich erst genauer beschreiben, nachdem ich die Einwirkung des Alkohols auf Nitro- β -Naphtochinon näher studirt haben werde. — Hierauf bezüglich gaben Stenhouse und Groves bereits an, dass das Nitro- β -Naphtochinon sich beim Kochen mit Alkohol zersetze, ohne dass sie das ölige Zersetzungsprodukt fassen konnten.

Durch vorsichtigeren Behandlung mit Alkohol gelang es mir, dasselbe in hübschen gelben Blättern zu erhalten, welche mit der Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5NO_2(OH)_2$
C	58.28	58.53 pCt.
H	4.15	3.41 »

so ziemlich auf das Nitro- β -naphthohydrochinon stimmen.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

229. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 16. April.)

Vor einiger Zeit theilte ich mit¹⁾, dass sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub Hydrobenzoinbiacetat bildet. Lässt man, unter sonst gleichen Umständen, Benzoylchlorid auf Benzaldehyd einwirken, so verläuft die Reaktion bedeutend träger und muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Die ätherische Lösung wird vom Zinkstaub abgossen, derselbe mehrmals mit Aether ausgekocht und die vereinigten Lösungen mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Dabei gehen beträchtliche Mengen Benzoesäure und Chlorzink in die alkalische Flüssigkeit über. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dickflüssige Masse, welche sich nach längerem Stehen mit kleinen Krystallen erfüllt. Die Masse wird mit Petroläther, welchem man etwas Benzol zugesetzt hat, behandelt. Die Kryställchen bleiben zum grössten Theil ungelöst zurück und werden abfiltrirt.

Aus dem Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen noch kleine Mengen derselben Krystalle aus, welche ebenfalls gesammelt wurden.

Die Krystalle wurden zunächst in Eisessig gelöst. Hierbei zeigte es sich, dass zwei verschiedene Körper vorlagen.

Der eine ist selbst in heisser Essigsäure schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollkommen in kleinen, weissen Nadelchen wieder aus. Dieselben zeigen nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 246° und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{22}O_4$
C	79.41	79.62 pCt.
H	5.26	5.21 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 636.

Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt die Substanz in Hydrobenzoin und Benzoësäure, welche durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform als solche erkannt wurden. Die Substanz ist daher zweifellos identisch mit dem von Forst und Zincke¹⁾ zuerst dargestellten Hydrobenzoinbibenzoat.

Der zweite bei der Reaktion entstandene, leicht lösliche Körper krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieselben enthielten noch geringe Mengen einer Chlorverbindung. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekam ich den Körper chlorfrei. Den Schmelzpunkt fand ich bei 151°. Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des zuerst beschriebenen, schwerer löslichen Körpers vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}O_4$
C	79.47	79.62 pCt.
H	5.58	5.21 »

Die Substanz wurde mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schied nach kurzer Zeit kleine Krystalle aus. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 118° und erwiesen sich als Isohydrobenzoin.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2$
C	78.39	78.50 pCt.
H	6.65	6.54 »

Die bei der Verseifung erhaltene alkalische Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisirt, Silbernitrat zugesetzt und das Silbersalz umkrystallisirt, welches sich als benzoësaures Silber erwies:

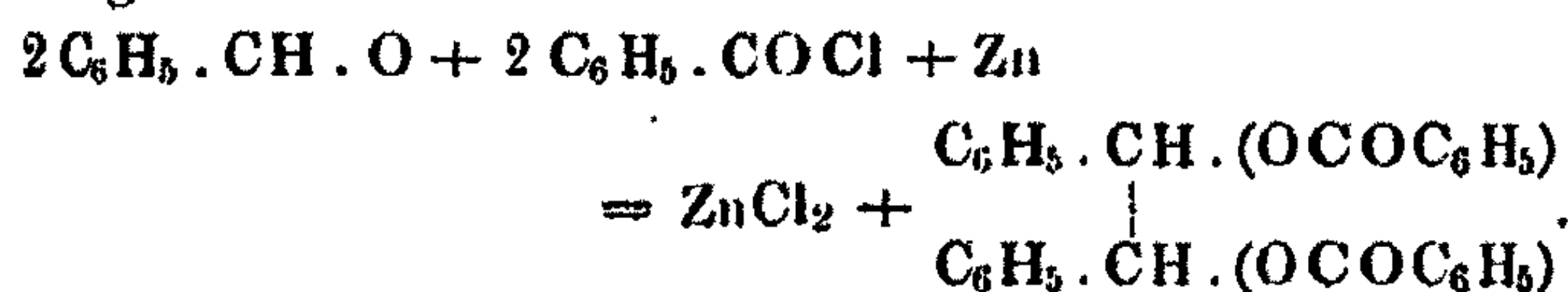
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO_2 Ag$
Ag	47.00	47.16 pCt.

Der zweite bei der Reaktion von Benzoylchlorid, Bittermandelöl und Zinkstaub entstandene Körper ist also Isohydrobenzoinbibenzoat. Dass ich den Schmelzpunkt etwas niedriger fand (Forst und Zincke geben den Schmelzpunkt 156° an), liegt vielleicht daran, dass meine Substanz noch etwas Isohydrobenzoinmonobenzoat enthielt, welches sich durch Umkrystallisiren nur schwierig entfernen lässt.

Während ich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub nur Hydrobenzoinbiacetat auffinden konnte, bildet sich bei Anwendung von Benzoylchlorid neben Hydrobenzoinbibenzoat auch Isohydrobenzoinbibenzoat und zwar letzteres in relativ

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 246.

überwiegender Menge. Der Process verläuft auch hier nach der Gleichung:



Die Gesamtausbeute ist gering.

Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

230. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzophenon bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 16. April.)

Acetylchlorid im Ueberschuss wirkt heftig auf eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon ein. Der Aether geräth in heftiges Sieden und nach wenigen Minuten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die Masse mit kochendem Chloroform oder Benzol extrahirt. Durch Verdampfen oder auf Zusatz von Petroläther scheiden sich feine, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform, dem man etwas absoluten Alkohol zugesetzt hat, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 178—179°.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$
	I.	II.	
C	89.34	89.35	89.65 pCt.
H	5.92	5.82	5.74 "

Eigenschaften und Analyse des Körpers deuten darauf hin, dass derselbe α -Benzpinakolin ist.

Da Letzteres nach Zagumenny ¹⁾ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge quantitativ in Triphenylmethan und Benzoësäure zerfällt, so führte ich diesen Versuch mit der bei meiner Reaktion entstandenen Substanz aus und erhielt glatt Triphenylmethan und Benzoësäure. Ersteres zeigte, aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirend, den Schmelzpunkt 93°, aus Benzol wurde es in den charakteristischen, bei 75° schmelzenden, an der Luft schnell verwitternden Krystallen erhalten, letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz bei 121°.

Die Ausbeute an reinem β -Benzpinakolin ist auf diesem Wege quantitativ, wenn man bei der Reaktion ungefähr das Vierfache der

¹⁾ Journ. d. russ.-chem. Ges. 12, 429.

theoretischen Menge an Acetylchlorid anwendet. Lässt man nur die theoretische Menge Acetylchlorid (4.5 g Acetylchlorid auf 10 g Benzophenon) einwirken, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers eine in langen, feinen Nadeln krystallisirende Substanz, welche auch in reichlicher Menge in dem rückständigen Zinkstaube enthalten ist und demselben am besten durch Chloroform entzogen wird. Die Substanz wird behufs vollständiger Reinigung in Chloroform gelöst und das doppelte Volum absoluten Alkohols zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 196° aus. Beim langsamen Verdunsten aus Chloroform erhielt man den Körper in centimeterlangen, dicken, wohlausgebildeten Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}O$
C	89.41	89.65 pCt.
H	5.82	5.74 »

Durch längeres Erhitzen mit Eisessig und Acetylchlorid geht der Körper in das bei $178-179^{\circ}$ schmelzende β -Benzpinakolin über, welches durch alkoholisches Kali in Triphenylmethan und Benzoësäure zerlegt wurde. Die vorliegende Substanz ist somit α -Benzpinakolin, welches von Thörner und Zincke¹⁾ durch Reduktion von Benzophenon, von A. Behr²⁾ durch Oxydation von Tetraphenyläthylen erhalten wurde. Die Ausbeute ist fast quantitativ, es bilden sich nur sehr geringe Mengen von β -Benzpinakolin, welche beim Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol in Lösung bleiben.

Bei Einwirkung des zwei- bis zweieinhalbfachen der theoretischen Menge Acetylchlorid auf Benzophenon und Zinkstaub entsteht eine Substanz, welche aus Alkohol in kleinen, halbkugelig gruppirten, feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt $158-159^{\circ}$ krystallisirt.

Auch nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt constant. Es ist höchst wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Thörner und Zincke zuerst³⁾ für α -Benzpinakolin hielten, später⁴⁾ aber als ein Gemenge der beiden Pinakoline erkannten.

Es ist mir gelungen, dieselben zu trennen, indem ich die Substanz in Chloroform löste und mit dem gleichen Volum kochenden Alkohols versetzte.

Gewöhnlich scheiden sich zuerst die langen Nadeln des α -Pinakolins mit wenig warzenförmig krystallisirendem unreinem β -Pinakolin vermischt aus. Durch Filtration, mechanisches Auslesen der β -Pinakolin-Kryställchen und oftmaliges Umkrystallisiren erhielt ich reines α - und β -Benzpinakolin.

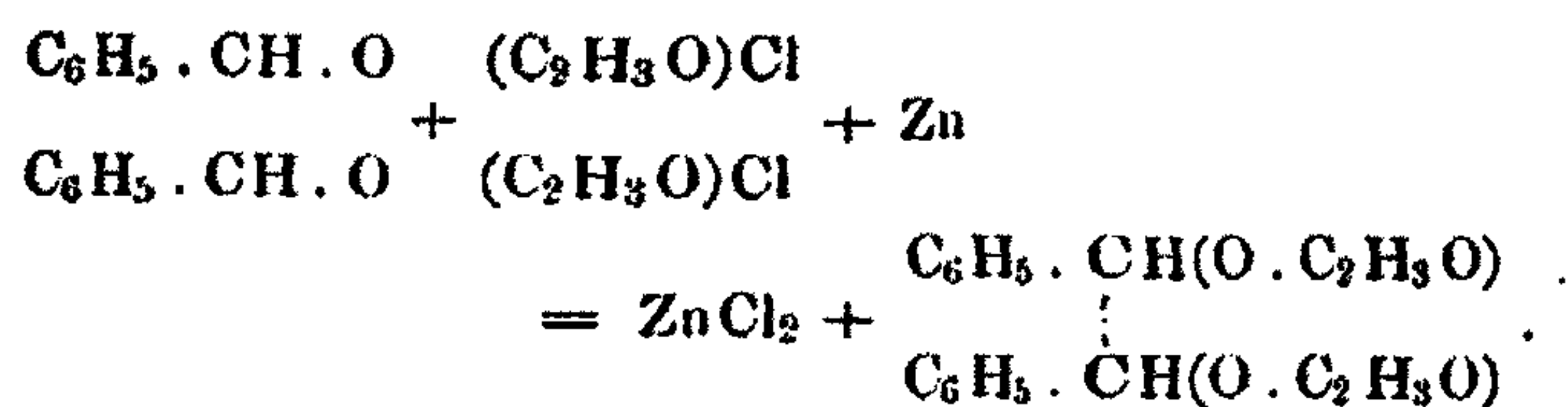
¹⁾ Diese Berichte XI, 1396.

²⁾ Diese Berichte V, 277.

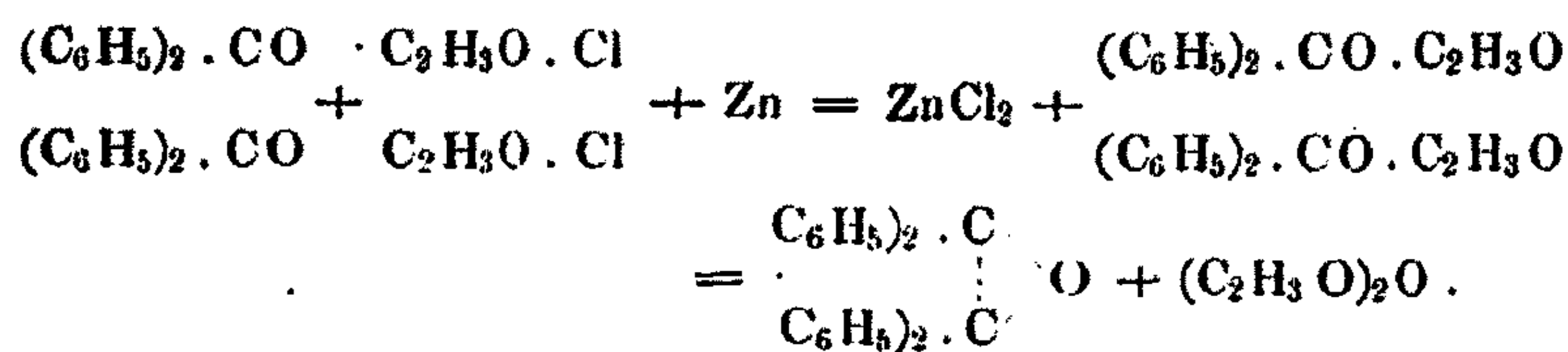
³⁾ Diese Berichte XI, 65.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1396.

Vor einiger Zeit zeigte ich, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub Hydrobenzoinbiacetat entsteht und drückte diesen Vorgang durch folgende Gleichung aus:



Die glatte Bildung von α - resp. β -Benzpinakolin macht es wahrscheinlich, dass in dem oben beschriebenen Falle die Reaktion in analoger Weise verläuft, dass sich also intermediär das unbeständige Benzpinakonbiacetat bildet, welches sogleich in α -Benzpinakolin und Essigsäureanhydrid zerfällt. (Der Geruch an Essigsäureanhydrid macht sich in der That bemerkbar.)



Im Ueberschuss vorhandenes Acetylchlorid verwandelt hierauf das α -Benzpinakolin in β -Benzpinakolin.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

231. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigäthers.

(Eingegangen am 16. April.)

Vor Kurzem theilte ich mit ¹⁾, dass durch Verseifen des Acetophenonacetessigäthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit kalter,



verdünnter Kalilauge unter Kohlensäureabspaltung ein Doppelketon $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Acetophenonaceton) und durch Einwirkung von alkoholischen Kali eine Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ entstehe. Ich habe die Untersuchung dieser beiden Verbindungen fortgesetzt und, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, theile ich doch die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2865.

tate mit, da auch von anderer Seite auf diesem Gebiete gearbeitet wird. A. Weltner¹⁾ hat kurz nach meiner ersten Mittheilung berichtet, dass er durch Kochen des Acetophenonacetessigäthers mit verdünnter Salzsäure und nachfolgende Destillation eine Substanz erhalten habe, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Acetophenonaceton besitzt und durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in eine Säure $C_{12}H_{10}O_3$ oder $C_{12}H_{12}O_3$ vom Schmelzpunkt 179° übergehe. Demgegenüber bemerke ich, dass das von mir dargestellte Doppelketon sich von dem Weltner'schen Körper wesentlich dadurch unterscheidet, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, durch Kochen mit Wasser verändert wird und bei der Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme wie in der Kälte verharzt. Es ist mir nicht gelungen, in der alkalischen Lösung eine Säure nachzuweisen. Auch bei der Behandlung mit alkoholischem Kali tritt Verharzung ein.

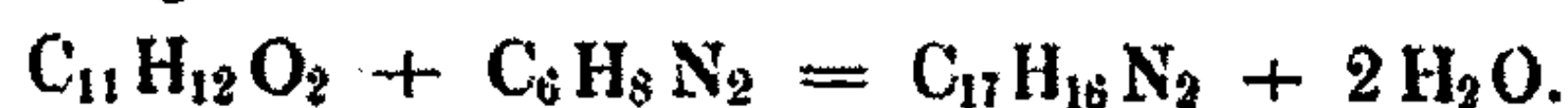
Das Doppelketon giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Orthonitrobenzoyl-aceton hat Gevekoht²⁾ eine Verbindung erhalten, in welcher unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser zwei Phenylhydrazinreste an Stelle der beiden Ketonsauerstoffe getreten sind.

Das von mir dargestellte Doppelketon zeigt gegen Phenylhydrazin ein etwas anderes Verhalten. Vermischt man die Substanz mit überschüssigem Phenylhydrazin, so tritt unter Wasserabspaltung starke Erwärmung ein. Man beendet die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Masse anfängt, krystallinisch zu werden. Nach kurzer Zeit erstarrt dieselbe vollständig. Durch Behandeln mit Alkohol entfernt man ein braunes Harz. Der neue Körper ist äusserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in gelben glänzenden Blättchen, welche scharf zwischen 154 und 155° schmelzen. Die Analyse ergab, dass denselben die Formel $C_{17}H_{16}N_2$ zukommt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$
C	81.99	82.26 pCt.
H	6.73	6.45 »
N	11.03	11.28 »

Die Reaktion ist demnach in der Weise verlaufen, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hat, aber beide Ketonsauerstoffe als Wasser ausgetreten sind:



¹⁾ Diese Berichte XVII. 66.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 333.

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, dabei tritt jedoch fast vollständige Verharzung ein. Nur eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Die Substanz konnte aber durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Harz nicht befreit werden.

Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel kann dem Acetophenonaceton leicht ein Molekül Wasser entzogen werden. Das Doppelketon geht dabei in einen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen über. Man stellt denselben am besten in folgender Weise dar: Das vollkommen getrocknete Doppelketon wird mit seinem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit versetzt man mit Kalilauge in geringem Ueberschuss und destillirt im Wasserdampfstrom. Die Substanz erstarrt in der Vorlage und im Kühler krystallinisch. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in mehrere Centimeter langen glänzenden Nadeln von schwach phenolartigem Geruch, welche bei 41–42° schmelzen und zwischen 235–240° unzersetzt destilliren.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
C	83.25	83.54 pCt.
H	6.50	6.33 »
	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
Dampfdichte:	5.43	5.47 pCt.

Nach den Resultaten der Analyse und der Dampfdichtebestimmung kommt der neuen Substanz die Formel $C_{11}H_{10}O$ zu. Sie ist also aus dem Doppelketon durch Verlust eines Moleküls Wasser entstanden. Die Verbindung verwandelt sich bei längerem Stehen in ein gelbes Oel. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird sie selbst bei mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Phosphorpentachlorid verharzt die Substanz. Setzt man zu einer Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff Brom, so entwickelt sich augenblicklich Bromwasserstoff. Es ist daher anzunehmen, dass die Verbindung keine doppelte Bindung enthält. Durch Oxydation mit Chromsäure bildet sich Benzoësäure in fast theoretischer Menge. Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub wird die Substanz nur zum geringsten Theile reduziert. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoff, der bei 210–220° siedet. Die bisher dargestellte Menge derselben war zur weiteren Untersuchung nicht ausreichend.

Neben der eben beschriebenen Verbindung entsteht durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Acetophenonaceton noch ein anderer mit Wasserdämpfen weit weniger flüchtiger Körper, welcher sich bei der Destillation im Wasserdampfstrom, nachdem die flüchtigere Substanz übergegangen, in feinen Nadeln im Kühlrohr absetzt. Derselbe ist leicht in Alkohol, aber schwierig in Schwefelkohlenstoff löslich, durch welches Mittel sich die Trennung der beiden aus dem Doppelketon entstehenden Verbindungen leicht bewerkstelligen lässt. Aus Alkohol erhält man die Substanz in langen feinen weissen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Durch Trocknen bei 85°, wobei die Krystalle sich verflüssigen, erhält man den Körper wasserfrei. Beim Erkalten erstarrt derselbe grossblättrig. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 82—83°. Die Analyse ergab, dass die Substanz mit der vorher beschriebenen isomer ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
C	83.70	83.54 pCt.
H	6.48	6.33 »

Die Substanz ist nicht unzersetzt flüchtig; von einer Dampfdichtebestimmung musste daher Abstand genommen werden. In kochendem Schwefelkohlenstoff gelöst addirt der Körper Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. Mit Phenylhydrazin verbindet er sich beim Erwärmen unter Wasserabspaltung und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich alsdann goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 154—155° ab. Dieselben sind identisch mit dem oben beschriebenen Körper von der Formel $C_{17}H_{16}N_2$.

Hieraus ergibt sich, dass das Doppelketon 1 Molekül Wasser in verschiedener Weise verlieren kann. Zu einem endgültigen Urtheil über die genauere Constitution dieser Verbindungen reichen aber die vorliegenden Thatsachen noch nicht aus.

Wie schon in der früheren Mittheilung (l. c.) erwähnt entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetophenonacetessigäther eine neue Säure $C_{12}H_{10}O_3$, welche leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff ist. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche manchmal Krystallwasser enthalten, dann an der Luft verwittern, und unscharf bei 115—120° schmelzen. Aus Benzol erhält man die Säure auf Zusatz von Petroläther in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 113—114°.

Aus Benzol umkrystallisirte Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$
C	71.09	71.28 pCt.
H	5.00	4.95 »

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zerfällt sie in Benzoesäure, Essigsäure und Kohlensäure. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhielt ich einen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen bei 220° siedenden Kohlenwasserstoff. Derselbe enthielt noch eine geringe Menge einer Sauerstoffverbindung.

	Gefunden
C	89.37 pCt.
H	9.57 »

Sieht man von der geringen Beimengung sauerstoffhaltiger Substanz ab, so dürfte dem Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}$ zukommen.

Die Säure addirt in Essigsäure gelöst Brom. Durch Acetylchlorid wird sie nicht verändert. Mit Hydroxylamin verbindet sie sich zu einer Isonitrososäure vom Schmelzpunkt 152° und ist daher höchst wahrscheinlich eine Kotonensäure.

Durch Kochen mit Salzsäure erhält man eine bei $179-180^{\circ}$ schmelzende Säure.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_9O_3K$ krystallisirt aus Wasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Sie zersetzen sich bei 100° . Wasserfrei erhält man das Salz aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es fast unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9O_3K$
K	15.88	16.25 pCt.

Das Ammoniumsalz $C_{12}H_9O_3NH_4$ wird erhalten durch Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in letzterem sehr schwer löslich und krystallisirt wasserfrei in zu grossen Büscheln vereinigten Kryställchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3NH_3$
NH ₃	7.83	7.76 pCt.

Calcium-, Baryum- und Strontium-Chlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes unlösliche weisse Niederschläge. Kupferacetat bringt darin einen blaugrünen Niederschlag hervor, der sich beim Erhitzen zersetzt.

Das Silbersalz ist ganz unbeständig. Der Aethyläther, $C_{12}H_9O_3C_2H_5$, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure ist ein gelbliches Oel von schwach ätherischem Geruch, welches in kleinen Mengen fast unzerstört destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3C_2H_5$
C	72.96	73.04 pCt.
H	6.18	6.08 »

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird es mir hoffentlich ermöglichen, die Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen und namentlich einen etwaigen Zusammenhang derselben mit dem Naphtalin genauer festzustellen.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

232. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber Methylpropylelessigsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Capronsäure, welche Scheibler und der Eine von uns¹⁾ bei der Reduktion des Saccharins mit HJ erhielten, haben dieselben bis auf eine geringe Verschiedenheit im Bleisalz mit derjenigen Capronsäure identificirt, welche Saytzeff²⁾ als Methylpropylelessigsäure bezeichnet hat. Sowohl wegen des kleinen Unterschiedes im Bleisalz, als weil Saytzeff zu der Constitutionserkenntniss seiner Säure auf einem immerhin etwas weiteren Wege gelangt, schien es uns wünschenswerth, zum Vergleich Methylnormalpropylelessigsäure aus dem Acetessigester darzustellen. Auf diesem jetzt so viel betretenen Wege ist diese Verbindung sonderbarer Weise bisher nicht dargestellt worden. Das Resultat entsprach durchaus der Erwartung. Die Säure aus Acetessigester wurde mit der aus Saccharin dargestellten wie mit der von Saytzeff beschriebenen und mit derjenigen identisch befunden, welche Kelbe³⁾ und Warth aus Harzölen extrahirten.

Acetessigester wurde zuerst in der üblichen Weise in Methylacetessigester verwandelt und dieser, nachdem er durch Trocknen mit Natriumsulfat und Fractioniren gereinigt worden war, mit den molecularen Mengen Normalpropyljodür und Natriumalkoholat 6 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und das gelbbraun gefärbte Oel abgehoben. Aus der wässerigen Flüssigkeit liessen sich durch Extraktion mit Aether noch erhebliche Mengen des Esters gewinnen. Nach dem Trocknen des Oeles mittelst Natriumsulfat ging es grösstentheils zwischen 210 und 216° über. Aus dieser Fraktion wurde reiner Methylnormalpropylacetessigester durch erneute Destillation als bei 214° siedende, farblose, dem

¹⁾ Liebermann und Scheibler, diese Berichte XVI, 1821.

²⁾ Liebig's Annalen Bd. 193, 354.

³⁾ Diese Berichte XV, 308.

Acetessigester ähnliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0.9585 bei 15° erhalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$
C	64.58	64.52 pCt.
H	9.66	9.67 »

Aus 160 g methylirten Acetessigesters erhielten wir 120 g der zwischen 210 und 216° siedenden, zur weiteren Verarbeitung geeigneten Fraktion des Methylpropylacetessigesters.

Die Verseifung des Esters wurde durch vierstündiges Erhitzen desselben mit einem Brei von Kali, Wasser und Alkohol (10 Th. Ester, 20 Th. Kali, 3 Th. Wasser, 3 Th. Alkohol) erzielt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von etwas unzersetztem Ester und einer unbedeutenden Menge eines am Geruch erkennbaren Ketons mit Aether ausgezogen und mit Schwefelsäure neutralisirt. Die rohe Methylpropylelessigsäure erscheint dann als braunes Oel an der Oberfläche, bleibt aber zum Theil auch gelöst. Die schwefelsaure Lösung wird daher wiederholt mit Aether extrahirt und das nach dem Verjagen des Aethers bleibende Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat geht die Methylpropylelessigsäure fast vollständig zwischen 193 und 194° über.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_3$
C	61.88	62.07 pCt.
H	10.16	10.34 »

Das spezifische Gewicht wurde bei 15° und bezogen auf Wasser von 0° zu 0.9286 gefunden. Für 25° berechnet sich hieraus unter Benutzung des von Saytzeff angegebenen Ausdehnungscoefficienten 0.00075 für 1° die Zahl 0.9217, welche mit den Angaben über das spezifische Gewicht der aus Saccharin erhaltenen Säure (0.9231), wie derjenigen von Saytzeff (0.9227) genügend übereinstimmt.

Von Interesse schien es uns, das Verhalten der Methylpropylelessigsäure zum polarisirten Lichte zu prüfen, da sie, wie alle durch zwei verschiedene Alkyle disubstituirten Acetessigester und Essigsäuren ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. In dieser Richtung scheinen bisher nur wenig Versuche gemacht worden zu sein. Wir haben deshalb ausser der Methylpropylelessigsäure auch Methyläthylelessigsäure, Methyläthylacetessigester, Methylpropylacetessigester und das aus Saccharin gewonnene Caprolakton auf ihr Verhalten im polarisirten Licht untersucht, aber bei keiner dieser Verbindungen eine Ablenkung beobachtet.

Ebenso wie früher hervorgehoben, zersetzt auch die aus dem Acetessigester dargestellte Methylpropylelessigsäure die Carbonate nur sehr schwer.

Methylpropylessigsäures Silber. $C_6H_{11}O_2Ag$. Die Säure verhält sich ganz wie die Capronsäure aus Saccharin. Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit Silberlösung einen weissen, lichtbeständigen, käsigen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung der Methylpropylessigsäure fällt $AgNO_3$ nicht. Entfernt man nach dem Zusatz der Silberlösung das Ammoniak durch vorsichtiges Erhitzen oder durch längeres Stehen der Lösung über Schwefelsäure, so scheidet sich das Silbersalz in glänzenden, weissen Nadeln aus. Sie wurden zur Analyse bei 90° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
Ag	48.64	48.43 pCt.

Methylpropylessigsäures Blei. Auch beim Bleisalz wurde das von Liebermann und Scheibler an der aus Saccharin erhaltenen Capronsäure beobachtete Verhalten bestätigt gefunden. Kocht man die Säure mit aufgeschlämmtem, kohlensauren Blei längere Zeit am Rückflusskühler, so bildet sich unter langsamer Kohlensäureentwicklung das Bleisalz, von dem ein Theil sich im Wasser löst, während ein anderer Theil beim Bleicarbonat zurückbleibt. Man extrahirt daher zweckmässig den Rückstand mit etwas Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser das Bleisalz als schweres Oel zu Boden. In absolutem Aether ist dasselbe löslich. Die wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung des Bleisalzes scheidet beim Verdunsten das Bleisalz meistens ölig ab. Nur zweimal gelang es uns, kleine Mengen desselben krystallisirt zu erhalten. Das eine Mal erschien es dabei in den von Liebermann und Scheibler an ihrem Bleisalz beobachteten rhombischen Täfelchen, das andere Mal in Krystallnadeln, wie sie Saytzeff schildert. Die Krystalle zeigten den früher beobachteten Schmelzpunkt 43° . Zur Analyse reichte ihre Menge nicht aus.

Das Zinksalz scheidet sich beim Stehen einer concentrirten wässrigen Lösung in Oeltröpfchen aus, die bald zu Krystallwarzen erstarren, und deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Kelbe und Warth bei 72° lag. Auch das Kalksalz verhält sich den Angaben dieser Chemiker ganz entsprechend. Beim Eindampfen seiner Lösung bei etwa 50° scheidet es zähe amorphe Häute ab. Die von letzteren befreite concentrirte Lösung krystallisirt aber unter dem Exsiccator in hübschen strahligen, seideglänzenden Nadeln, welche auch den von Kelbe und Warth ermittelten Krystallwassergehalt besitzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	13.86	14.28 pCt.
im entwässerten Salz		
Ca	14.58	14.82

Genau dasselbe sehr charakteristische Verhalten zeigte das Kalksalz der aus Saccharin gewonnenen Methylpropyleessigsäure. — Das Verhalten der Lösung der Methylpropyleessigsäure in Ammoniak gegen Kupfer-, Quecksilber- und Eisenlösung fanden wir mit den darüber von Saytzeff gemachten Angaben ganz übereinstimmend.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

238. A. Michaelis u. H. v. Soden: Ueber Nitro- und Amidotriphenylphosphinoxyd.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. April.)

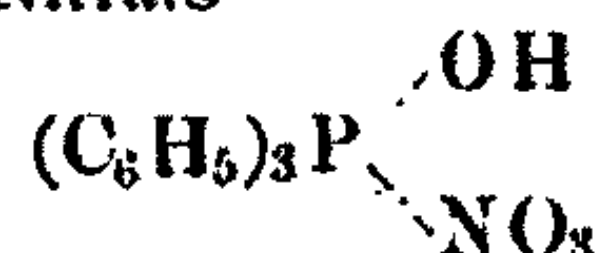
Von den zahlreichen Derivaten des Triphenylphosphins erschienen uns die Nitro- und Amidoderivate besonderes Interesse zu beanspruchen, um so mehr, als derartige Körper in der Fettreihe nicht so leicht darstellbar sein dürften.

Trägt man Triphenylphosphin (durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von 1 Mol. Phosphorchlorür und 3 Mol. Chlorbenzol¹⁾, das mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt war, erhalten) in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich unter Erwärmen leicht auf. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich eine hellgelbe, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab, die nach dem Abpressen und Trocknen beim Erhitzen im Röhrchen rothe Dämpfe entwickelt und dann lebhaft verpufft. Diese Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von Triphenylphosphinnitrat $(C_6H_5)_3P(NO_2)_2$ und Triphenylphosphinhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ und ging beim Liegen an der Luft vollständig in letzteres über. Das Nitrat erhält man reiner durch Eindampfen der Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade als gelbe krystallinische Masse, die sehr

¹⁾ Chlorbenzol reagirt ähnlich wie Brombenzol mit Phosphorchlorür und Natrium. Neuerlichst ausgeführte, aber noch nicht abgeschlossene Versuche mit Benzylchlorid ergaben, dass sich dieses ebenfalls mit den genannten Substanzen, wenn auch weniger reaktionsfähig zeigt. Mit Arsenchlorür, Benzylchlorid (mit Aether verdünnt) und Natrium erhält man eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen, die, wie es scheint Dibenzylarsenverbindungen und dadurch interessant sind, dass sie sich ganz anders wie die isomeren Ditolyarsenverbindungen verhalten. Auch Tetrabenzylarsoniumchlorid lässt sich auf ähnliche Weise darstellen.

A. Michaelis.

leicht Salpetersäure verliert. Nach etwa achttägigem Stehen über gelöschtem Kalk und concentrirter Schwefelsäure hatte sie die Zusammensetzung eines basischen Nitrats



und den Schmelzpunkt 75° . Eine Nitrirung der Phenylgruppen war also durch die rauchende Salpetersäure allein nicht eingetreten. Dieselbe erfolgte jedoch leicht und glatt bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Da jedoch hierbei stets gleichzeitig Oxydation des Triphenylphosphins zu Oxyd eintrat, erwies es sich als vortheilhafter dieses in das Nitrirungsgemisch einzutragen. Das Triphenylphosphinhydroxyd wird sehr leicht erhalten, indem man unter Wasser befindliches Triphenylphosphin allmählich mit der entsprechenden Menge von Brom versetzt und die erhaltene rothbraune Masse bis zur Entfärbung mit concentrirter Natronlauge kocht. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Hydroxyd mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es giebt beim Erhitzen Wasser ab und das zurückbleibende Oxyd lässt sich völlig unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt des Oxyds liegt über 360° . Zum Nitriren werden 5 Theile des wie angegeben dargestellten Hydroxyds allmählich in ein kühl gehaltenes Gemisch von 10 Th. rauchender Salpetersäure und 25 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen mit der Vorsicht, dass die Temperatur $15-20^\circ$ nicht übersteigt. Wenn alles klar gelöst ist, giesst man die Flüssigkeit unter Umrühren in viel kaltes Wasser, wobei sich ein citronengelber flockiger Körper in reichlicher Menge abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei eine klebrige, intensiv gelb gefärbte Substanz in Lösung geht, während ein schweres krystallinisches Pulver hinterbleibt. Letzteres wird in siedenden Eisessig gelöst und die etwas abgekühlte Lösung mit etwa dem vierfachen Volum Alkohols versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich dann eine reichliche Menge schwach gelbgefärbter Nadeln ab, die durch Auskochen mit zur Lösung ungenügender Mengen von Eisessig oder wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem mit oder ohne Zusatz von Alkohol fast weiss werden. Die Analyse ergab, dass der so erhaltene Körper reines Trinitrotriphenylphosphinoxyd $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{PO}$ war.

	Gefunden	Berechnet
C	52.21	52.30 pCt.
H	3.06	2.90 "
N	10.00	10.17 "

Die Ausbeute beträgt $85-90$ pCt. der theoretischen.

Die Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig löslich, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Sie schmilzt bei 243° und verpufft bei höherer Temperatur.

Triamidotriphenylphosphinoxid, $(C_6H_4NH_2)_3PO$, wird leicht durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten. In einem Kolben, der 30 Th. Zinn und etwa 100--150 Th. mässig concentrirte Salzsäure enthält, werden 10 Th. der Nitroverbindung ohne zu erwärmen nach und nach eingetragen, das Gemisch eine Zeit lang sich selbst überlassen und zuletzt erwärmt bis das Zinn zum grössten Theil, die Nitroverbindung völlig verschwunden ist. Die Lösung wird stark mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von reiner Natronlauge versetzt. Der erhaltene ziemlich weisse krystallinische Niederschlag, wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Base in schneeweissen Prismen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab oben angegebene Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
C	66.87	66.72 pCt.
H	5.57	5.73 »
N	13.03	12.98 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, fast ganz unlöslich in natronhaltigem Wasser. In kaltem Alkohol sowie in Aether ist sie ebenfalls schwer, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aceton löslich. Sie schmilzt bei 259° . Mit Sauren bildet sie Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind und deren Lösung gummiartig eintrocknet. Die neutrale Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist.

Die Base ist sehr reaktionsfähig und giebt eine Reihe interessanter Derivate. Die Acetylverbindung wird durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Aether erhalten und lässt sich aus verdünnter Essigsäure unkrystallisiren. Sie hat die Zusammensetzung $[C_6H_4(NHCOCH_3)]_3PO + H_2O$

	Berechnet	Gefunden
C	61.67	61.63 pCt.
H	5.57	5.69 »

und schmilzt bei 187.5° .

Die Benzoylverbindung, $[C_6H_4(NHCO C_6H_5)]_3PO$, wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base erhalten und bildet ein krystallinisches Pulver, das unter vorhergehendem Erweichen bei etwa 180° schmilzt. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Bromwasser, so verschwindet die Farbe desselben sogleich und es entsteht ein weisser Niederschlag, der, wie es scheint, eine Dibromverbindung $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$ ist.

Man kann das beschriebene Amid mit dem Triamidotriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, vergleichen; wie in diesem der dreiwertige Rest CH, so ist in jenem der ebenfalls dreiwertige Rest PO mit drei amidirten Phenylgruppen vereinigt. Ob aus beiden Verbindungen auch ähnliche Derivate zu erhalten sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die Amidobase ist isomer mit dem von Schiff¹⁾ dargestellten Anilid der Orthophosphorsäure $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$, das dieser als eine feste, leicht zersetzbare Substanz schildert. Ferner steht der Verbindung ein von Hanemann²⁾ kurz beschriebenes Dimethylamidotriphenylphosphin $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ nahe, das dieser neben anderen Produkten durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethylanilin erhielt. Wir werden auch diese Verbindung mit in den Kreis der Untersuchung ziehen.

234. A. Michaelis und U. Genzken: Ueber Tolylstibine.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 16. April.)

A. Reese und der Eine von uns haben früher gezeigt³⁾, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Antimonchlorür und Brombenzol Triphenylstibin in reichlicher Menge erhalten wird. Versuche, in derselben Weise Tritolylstibin zu erhalten, hatten ergeben, dass sich bei Anwendung eines durch Bromiren von Toluol dargestellten Bromtoluols, also eines Gemisches von Ortho- und Parabromtoluol, nur harzartige, unkrystallinische Substanzen bildeten. Wir gingen deshalb bei unseren Versuchen von reinem Para-, Ortho- und Metamonobromtoluol aus. 1 Molekül Antimonbromür und 3 Moleküle reines, durch Ausfrieren und wiederholtes Abpressen erhaltenes Paramonobromtoluol wurden in dem vierfachen Volum wasserfreien Benzols gelöst und das Dreifache der berechneten Menge Natriums in feinen Scheiben eingetragen. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit von selbst, indem sich der Inhalt des Kolbens bis zum Sieden erhitzt, so dass gut gekühlt werden muss. Nach etwa acht Stunden erhitzt man am Rückflusskühler, filtrirt, wäscht mit warmem Benzol aus und destillirt aus dem Wasserbade. Die rückständige Flüssigkeit, in eine Schale gegossen, erstarrt beim Erkalten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 302.

²⁾ Diese Berichte IX, 845.

³⁾ Diese Berichte XV, 2876. Die Untersuchung des Triphenylstibins ist abgeschlossen und wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

zu einer Krystallmasse, die, falls die angewandten Materialien ganz rein waren, fast weiss, sonst aber mehr oder weniger gefärbt ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt hat sie die Zusammensetzung $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3Sb$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.11	64.12 pCt.
H	5.56	5.34

Das Paratritolylstibin bildet grosse, glänzende, durchsichtige Tafeln, die bei 127.5° schmelzen, in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aether leicht, in Petroleumäther und in Alkohol schwer löslich sind. Bringt man die Lösung in Petroleumäther mit den Halogenen zusammen, so scheiden sich sogleich die betreffenden Additionsprodukte aus. Das Chlorid, $(C_7H_7)_3SbCl_2$, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 156.5° , das Bromid in derselben Weise behandelt schmilzt bei 233° bis 234° , das Jodid bei 182.5° . Behandelt man das Bromid mit alkoholischem Natron und wäscht die entstandene Masse mit warmem Wasser, so erhält man das Paratritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3SbO$, als gelblich weisse, amorphe Masse, die in Alkohol leicht, in Aether und Benzol sehr schwer löslich ist und bei 223.5° schmilzt. Aus Benzol krystallisirt es in kleinen, weissen Nadeln. Löst man das Oxyd in heissem Eisessig und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich beim Erkalten feine, durchsichtige Krystalle aus, die bei 169.5° schmelzen und Tritolylstibinhydroxyd, $(C_7H_7)_3Sb(OH)_2$, darstellen.

Die Untersuchung des Ortho- und Metatritolylstibins ist noch nicht beendet. Das Orthotolylstibin haben wir bis jetzt nur als dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit erhalten. Das Bromid bildet ein krystallinisches Pulver, das einmal krystallisirt bei 210° , nach mehrmaligem Umkrystallisiren dagegen bei 178° schmolz. Das Metatritolylstibin, aus reinem Metabromtoluol wie die Paraverbindung dargestellt, krystallisirt sehr schön aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in grossen Tafeln, die bei 64.5° schmelzen. Das daraus erhaltene Bromid $(C_7H_7)_3SbBr_2$ schmilzt bei 113° und ist in Aether leicht löslich, während die isomeren Bromide darin schwer löslich sind. Es besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Mit der weiteren Untersuchung der Verbindungen sind wir beschäftigt.

Aachen, April 1884.

235. W. La Coste und J. Bodewig: Ueber *m*-Chlorchinolin.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. April.)

Im Anschluss an das früher von dem einen von uns beschriebene *p*-Chlorchinolin¹⁾ haben wir die entsprechende *m*-Verbindung dargestellt, über die wir an dieser Stelle kurz berichten wollen.

Das *m*-Chlorchinolin wurde nach der Skraup'schen Reaktion aus *m*-Chloranilin unter Anwendung von Nitrobenzol in bekannter Weise dargestellt; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser stark verdünnt, durch Destillation von unverändertem Nitrobenzol befreit und nach Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss abermals der Destillation unterworfen; das *m*-Chlorchinolin geht als wenig gefärbtes Oel mit den Wasserdämpfen über. Zur weiteren Reinigung löst man die Base in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und kocht die stark verdünnte Lösung unter zeitweiligem Zusatz von etwas Kaliumdichromat.

Sobald dieses nicht mehr verändernd einwirkt, filtrirt man und fällt nach dem Erkalten durch Zusatz von Natronlauge die Base aus, die durch Destillation mit Wasserdampf oder bei kleineren Mengen durch Ausschütteln mit Aether von der alkalischen Flüssigkeit getrennt wird.

Lässt man die Lösung des schwefelsauren Salzes der Base unter Zusatz einer genügenden Menge Kaliumdichromat einige Zeit stehen, so scheidet sich das schwer lösliche,

Chromsaure *m*-Chlorchinolin, $(C_9H_6ClN)_2 \cdot H_2 \cdot Cr_2O_7$, in feinen, goldgelben Nadeln aus, die in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind, als in kaltem; von letzterem brauchen sie über 400 Theile zur Lösung. Bei 153° schmelzen die Krystalle unter starker Zersetzung. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Cr	19.26	19.36 pCt.
Cl	12.97	12.94 „
C	39.54	39.79 „
H	2.58	2.8 „

Das mit festem Kalihydrat getrocknete, mit Chromsäure gereinigte *m*-Chlorchinolin, C_9H_6ClN , bildet eine bei 264—266° siedende, farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, chinolinähnlichem Geruch, die sich bei längerem Stehen gelb bis braun färbt. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, sowie in Alkohol, Aether, Benzol.

¹⁾ Diese Berichte XV, 559.

Die Verbrennung der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	66.09	66.30 pCt.
H	3.67	3.73 »

Aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure krystallisirt beim längeren Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure das

Salzsaure *m*-Chlorchinolin, $C_9H_6ClN \cdot HCl$, in farblosen, zerfliesslichen Tafeln, die nach dem Abwaschen mit Alkohol, in dem sie schwerer löslich sind, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit wasserfreiem Aether, so krystallisirt es daraus in sternförmig vereinigten, kleinen Nadeln.

Die Bestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.71	17.62 pCt.

Platinchlorid bewirkt in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung geht; beim Erkalten krystallisirt das *m*-Chlorchinolinplatinchlorid, $(C_9H_6ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, in orangegelben, seidenglänzenden Nadeln aus. Bei $105-110^\circ$ giebt das Salz sein Krystallwasser ab.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.65	4.93 4.79 pCt.

Eine Platinbestimmung im getrockneten Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.85	26.84 pCt.

m-Chlorchinolinmethyljodid, $C_9H_6ClN \cdot CH_3 \cdot J$. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Chlorchinolin sehr leicht. Zur Darstellung des Additionsproduktes erhitzt man eine ätherische Lösung der Base unter Zusatz eines kleinen Ueberschusses an Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade. Die gelblichrothe Krystallmasse, die man so erhält, wird nach Entfernung des Aethers und des anhängenden Jodmethyls aus heissem Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung so in langen, citronengelben Nadeln von intensiv bitterem Geschmack, die bei $231-232^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
J	41.57	41.37 pCt.

Nitro-*m*-Chlorchinolin, $C_9H_5Cl(NO_2)N$.

Zur Darstellung der Verbindung trägt man 1 Theil *m*-Chlorchinolin vorsichtig ein in ein Gemisch aus 1.5 Theilen rauchender Salpetersäure und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure; man erwärmt

sodann so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Uebersättigen mit Natronlauge den charakteristischen Geruch des Chlorchinolins nicht mehr zeigt.

Das Reaktionsprodukt wird alsdann unter Umrühren in viel Wasser gegossen, und die als gelber, flockiger Niederschlag sich abscheidende Nitroverbindung abfiltrirt. Beim Neutralisiren des Filtrats, sowie beim Abdampfen der Lösung erhält man noch weitere Mengen des Nitrokörpers, der aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wird. Dabei zeigt sich, dass das Produkt aus zwei Isomeren besteht. Das beim Erkalten zuerst auskrystallisirende

α -Nitro-*m*-Chlorchinolin bildet lange, fast farblose Nadeln, die bei 185—186° schmelzen und, wenn rein, auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Die später auskrystallisirenden Antheile bestehen aus einem Gemenge der α - und β -Verbindung, aus dem sich durch systematische Behandlung mit mässig erwärmtem Alkohol das

β -Nitro-*m*-Chlorchinolin isoliren lässt; der Schmelzpunkt der Verbindung, die sich nur schwer rein erhalten lässt, wurde zwischen 120 und 123° gefunden. Die Verbindung ist in Wasser nur wenig, in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol löst sie sich bedeutend schwerer.

Die Elementaranalyse ergab bei den beiden Verbindungen folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden	
		α -Verbindung	β -Verbindung
C	51.78	51.52	51.97 pCt.
H	2.4	2.75	2.7 »

In concentrirten Säuren lösen sich die beiden Nitroverbindungen leicht auf; aus der Lösung in Salzsäure scheiden sich beim Versetzen mit Platinchlorid gut krystallisirende Platindoppelsalze aus.

Durch Zinnchlorür werden die beiden Nitroverbindungen leicht reducirt; man erhält nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff eine gelbroth gefärbte Lösung, welche die salzsauren Salze der beiden Amidochlorchinoline enthält. Die beiden Isomeren zu trennen ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, da die in Wasser und Alkohol löslichen Salze der Basen schlecht krystallisiren.

Aachen, im April 1884.

286. H. v. Pechmann: Neue Bildungsweise der Cumarine.
Synthese des Daphnetins. I.

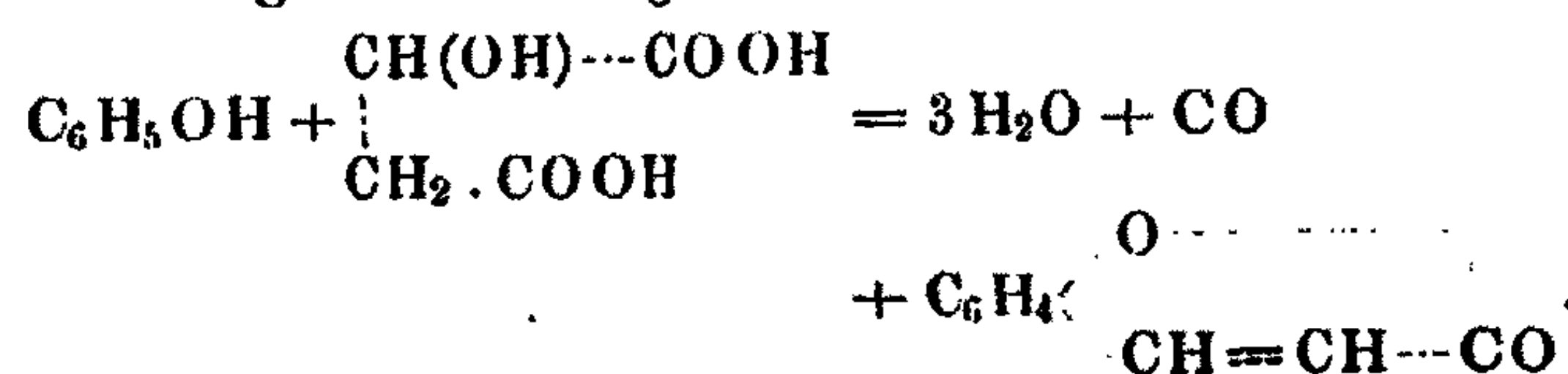
[Mith. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 19. April.)

Die einzige bis jetzt bekannte Methode zur künstlichen Darstellung der Cumarine besteht bekanntlich in der Anwendung der Perkin'schen Reaktion auf die aromatischen Oxyaldehyde. Im Jahre 1868 führte Perkin¹⁾ auf diese Weise die Synthese des Cumarins und später die einiger damit verwandter Körper aus.²⁾ Bald darauf, nachdem Reimer die schöne Reaktion zur Gewinnung neuer aromatischer Oxyaldehyde entdeckt hatte, gelang es Tiemann im Vereine mit Andoren ein Oxycumarin, das Umbelliferon, sowie mehrere andere, in naher Beziehung zu demselben stehende, cumarinartige Verbindungen künstlich darzustellen.³⁾ Endlich ist hier die von Kauffmann⁴⁾ nach demselben Principe bewerkstelligte Synthese eines Cumarins des Naphthalins zu erwähnen.

Die künstliche Darstellung neuer Cumarine beansprucht aber insofern ein besonderes Interesse, als man bekanntlich zur Annahme berechtigt ist, dass ausser Cumarin und Umbelliferon noch zahlreiche andere, im Pflanzenreiche verbreitete Substanzen — es sei hier nur an Aeskuletin und Daphnetin erinnert — in die genannte Körperklasse gehören.

Die allgemeinere Anwendung der angeführten Methode zur Gewinnung neuer Cumarine scheitert bekanntlich daran, dass sich der Beschaffung der entsprechenden Oxyaldehyde unerwartete Schwierigkeiten in den Weg stellen, und aus diesem Grunde dürfte eine neue Bildungsweise jener Verbindungen nicht ohne Interesse bleiben, welche nach Maassgabe einiger vorläufiger Versuche auf einer allgemeinen Reaktion zu beruhen scheint.

Lässt man nämlich concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder ähnlich wirkende Mittel bei erhöhter Temperatur auf ein Gemenge eines Phenols mit Aepfelsäure einwirken, so findet, je nach der Natur des angewandten Phenols mehr oder weniger glatt, unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd die Bildung eines Cumarins statt nach folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 229.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 81; Jahresber. 1875, 590.

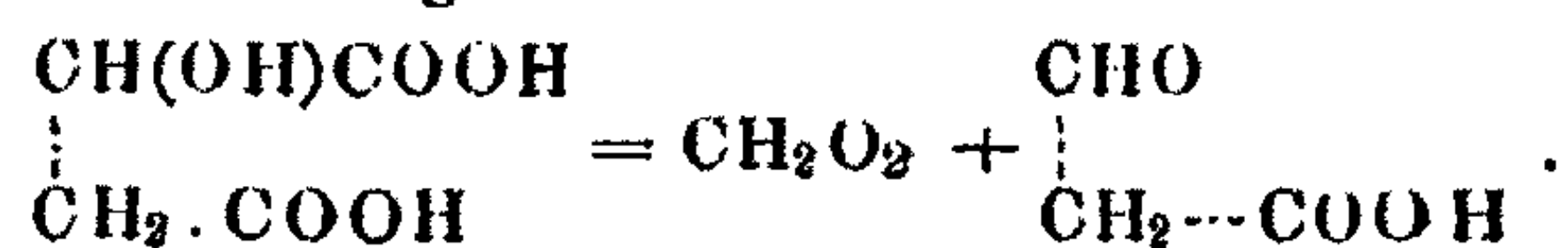
³⁾ Diese Berichte X, 2215; XII, 994, 1002; XIV, 1996, 2744.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 804.

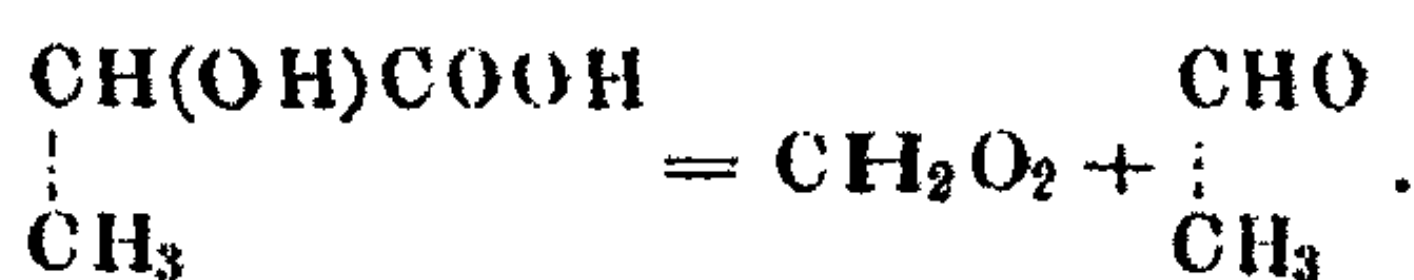
Bei näherer Betrachtung überzeugt man sich leicht, dass diese Synthese auf einer Reihe nach einander verlaufender Prozesse beruhen muss und in folgender Weise einfach erklärt werden kann.

Die Cumarinbildung vollzieht sich in 3 Phasen:

1. Die Aepfelsäure erleidet in der Hitze unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure oder des Chlorzinks eine Spaltung in Ameisensäure und den hypothetischen Halbaldehyd der Malonsäure nach folgender Gleichung:

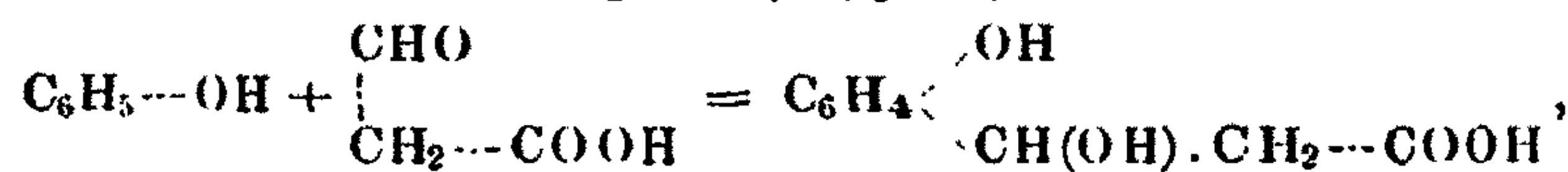


Dieser Vorgang entspricht vollständig dem durch Einwirkung verdünnter Säuren stattfindenden Zerfall der Milchsäure in Ameisensäure und Acetaldehyd:



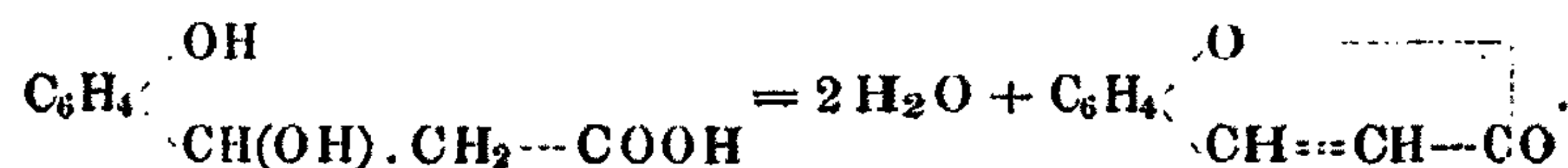
Die Ameisensäure tritt unter den Versuchsbedingungen in Form ihrer Zersetzungsprodukte, Wasser und Kohlenoxyd, auf. Das Auftreten des Malonsäurealdehyds konnte zwar nicht durch Isolirung dieser Substanz nachgewiesen werden, aber unter etwas veränderten Verhältnissen glückte es (vergl. die folgende Mittheilung), ein Condensationsprodukt desselben von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ zu gewinnen, dessen Entstehung die intermediäre Bildung des genannten Aldehyds bestätigt.

2. Der Halbaldehyd der Malonsäure vereinigt sich im status nascendi unter dem Einfluss condensirender Mittel mit dem Phenol, indem der Aldehyd an der Orthostelle zum Hydroxyl in den Benzolkern eingreift unter Bildung einer Oxyphenylmilchsäure:



welche endlich

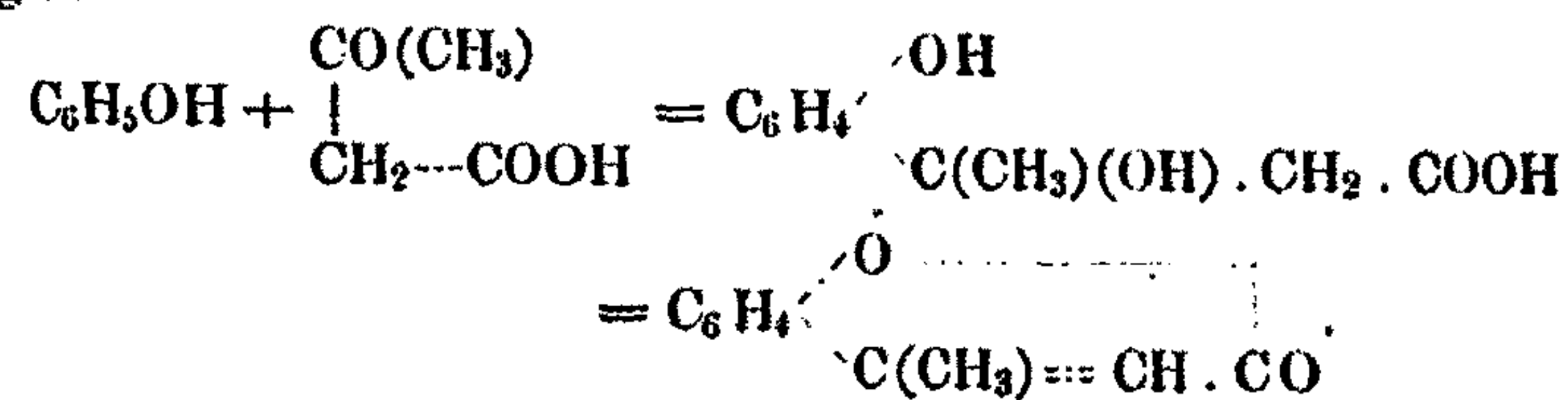
3. Unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser in Cumarin verwandelt wird:



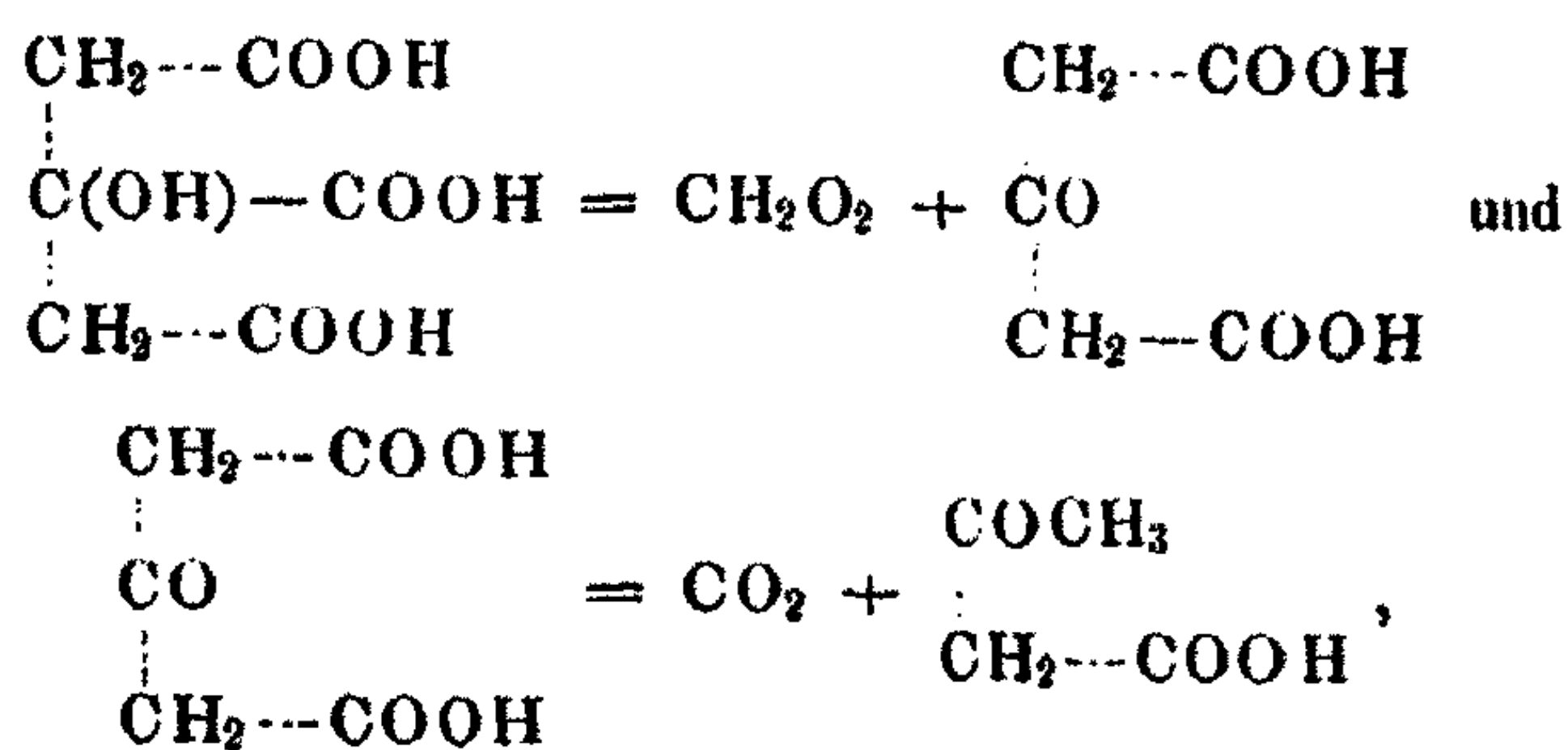
Der durch die beiden letzten Gleichungen angedeutete Vorgang entspricht ganz und gar der von v. Pechmann und Duisberg¹⁾ nachgewiesenen Bildungsweise in der Seitenkette substituierter Cumarine

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

aus Phenolen und Acetessigäther, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Die Analogie dieser beiden Vorgänge dürfte auch als ein überzeugender Beweis dafür gelten, dass die Condensationsprodukte der Phenole mit Acetessigäther wirklich als cumarinartige Verbindungen zu betrachten sind und dass daher sowohl die von Wittenberg¹⁾ dafür aufgestellten complicirten Formeln, als auch die von Michael²⁾ dagegen vorgebrachten Einwendungen endgültig widerlegt sein dürften.³⁾ Auch eine Erklärung der von Schmid⁴⁾ gefundenen interessanten Bildungsweise des in der Seitenkette methylylirten Umbelliferons, welche darin besteht, dass man an Stelle von Acetessigäther Citronensäure auf Resorcin einwirken lässt, bietet keine Schwierigkeit mehr, wenn man bedenkt, dass dieselbe auf einer der beschriebenen Cumarinsynthese ganz und gar entsprechenden Reaktion beruht. Die Citronensäure giebt hierbei unter Abspaltung von Ameisensäure Veranlassung zu der intermediären Bildung eines Körpers, welcher unter Abspaltung von Kohlensäure mit Leichtigkeit in Acetessigsäure übergeht, wie folgende Formeln veranschaulichen:



und die so gebildete Acetessigsäure condensirt sich dann im status nascendi mit dem Phenol in bekannter Weise.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 24, 128: 26, 72.

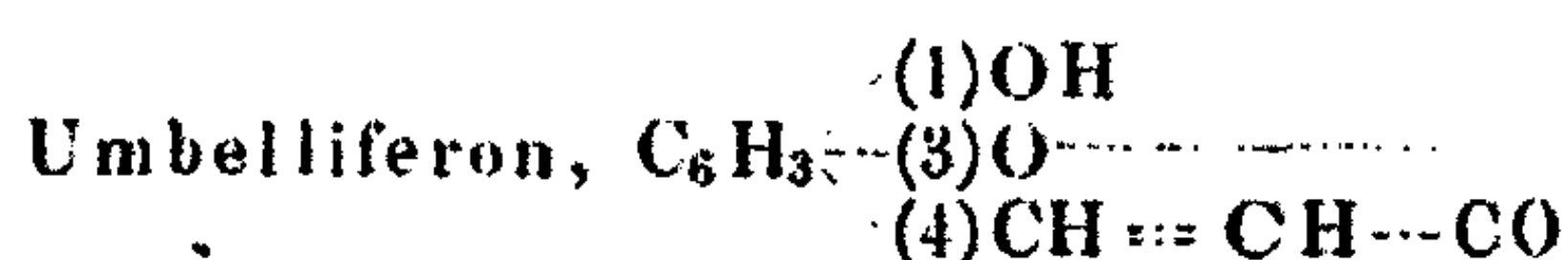
²⁾ Amer. chem. Journ. 5, 434.

³⁾ Die genauere Untersuchung einiger durch Einwirkung von Phenolen auf Acetessigäther entstehender Verbindungen hat diese Ansicht in jeder Beziehung bestätigt und wird demnächst publicirt werden.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 25, 81.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Cumarinsynthese festzustellen, wird es erforderlich sein, die Hauptvertreter der Phenole auf ihr Verhalten gegen Aepfelsäure zu prüfen. Ferner ist es nahelegend, auch andere Oxysäuren der Fettreihe noch einmal in dieser Beziehung zu untersuchen, sowie auch die Phenole durch aromatische Amidverbindungen zu ersetzen.

Bis jetzt wurden Phenol, Resorcin und Pyrogallol der Einwirkung der Aepfelsäure unterworfen. Phenol reagirt unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nur schwer, jedoch konnte das Auftreten geringer Mengen von Cumarin an dem Geruche deutlich erkannt werden. Viel leichter werden dagegen Resorcin und Pyrogallol von der Aepfelsäure angegriffen; ersteres liefert hierbei reichliche Mengen von Umbelliferon, letzteres Daphnetin.



Dieser Körper wurde im Jahre 1866 von Zwenger und Sommer¹⁾ in der Rinde des Seidelbasts und unter den trockenen Destillationsprodukten der Umbelliferonharze aufgefunden. Bald darauf wurde er eingehender von Hlasiwetz und Grabovski²⁾ und später von Tiemann, Lewy, Reimer und Posen³⁾ untersucht.

Zu einem entscheidenden Resultat für die Constitution des Umbelliferons hat erst seine Synthese aus Resoreylaldehyd geführt, wonach es als Paraoxycumarin aufzufassen ist.

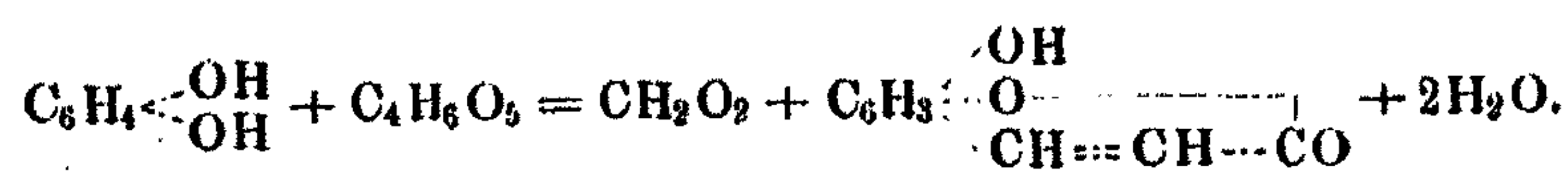
Zur Gewinnung des Umbelliferons aus Aepfelsäure ist in folgender Weise zu verfahren. Eine innige Mischung molekularer Quantitäten von Resorcin und Aepfelsäure wird mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergossen und auf einem Drahtnetz rasch bis zum beginnenden Schäumen erhitzt. Entfernt man nun die Flamme, so vollzieht sich die Reaktion unter lebhaftem Aufschäumen und reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd binnen weniger Minuten in der Regel von selbst. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze, welche nicht zu intensiv gefärbt sein soll, in die fünffache Menge Eiswasser gegossen und die nach längerem Stehen abgeschiedene röthliche Krystallmasse abfiltrirt. Dieselbe kann dann in kochender, wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in nahezu farblose Nadeln verwandelt werden. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 50 pCt. der Theorie.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 15.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 99.

³⁾ A. u. O.

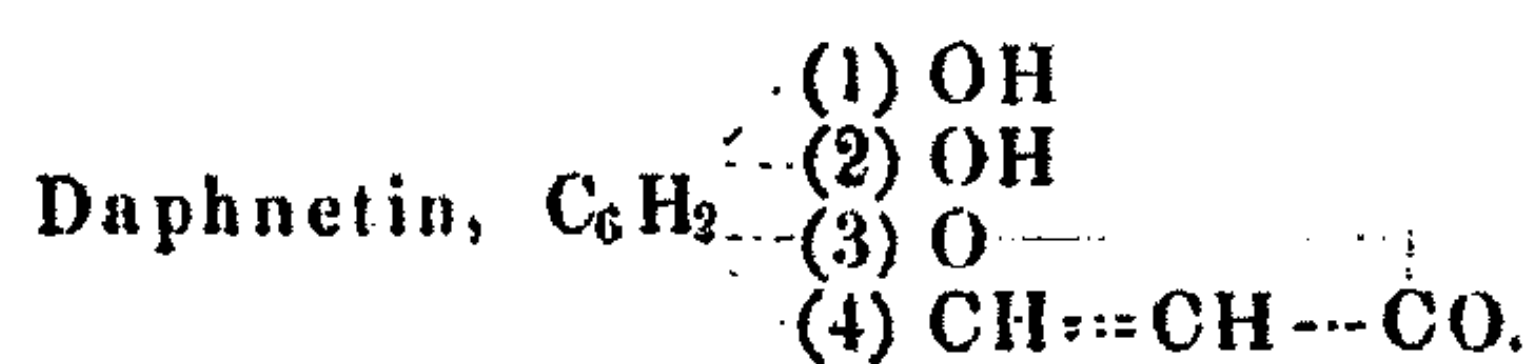
Durch das folgende experimentelle Material wird der Beweis geliefert, dass der so dargestellte Körper in der That identisch mit Umbelliferon ist und seine Bildung nach der Gleichung erfolgt:



Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte folgende analytische Resultate:

	Berechnet für C ₉ H ₆ O ₃	Gefunden	
C	67.3	66.9	66.8 pCt.
H	3.7	3.8	3.4 "

Schmelzpunkt 225°. Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen macht sich ein Geruch nach Cumarin bemerkbar. Von Alkalien wird sie leicht aufgenommen; eine solche Lösung ist in grösserer Verdünnung farblos und zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz, welche beim Erhitzen verschwindet; die concentrirte Lösung ist rothgelb. In der Siedehitze wird Silberlösung reducirt. Durch Digestion mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln krystallisirt.



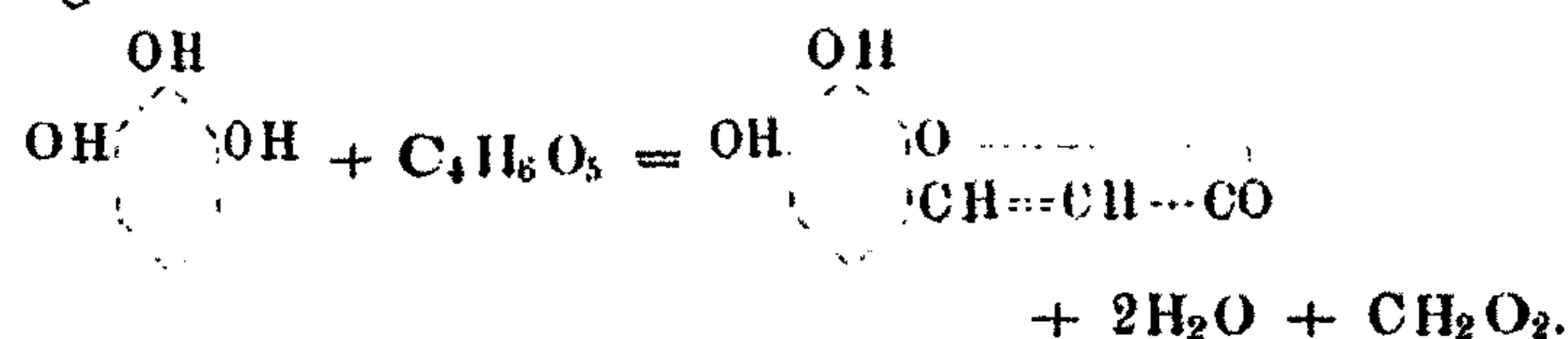
Das Daphnetin, das Spaltungsprodukt eines in der Rinde einiger Daphnearten vorkommenden Glukosides, des Daphnins, wurde im Jahre 1860 von Zwenger¹⁾ entdeckt. Ausserdem liegt über den schwerzugänglichen Körper nichts vor, als eine Arbeit von Stünkel²⁾, an deren Schluss der Verfasser die Ansicht ausspricht, dass das Daphnetin als ein Dioxyecumarin zu betrachten sei, ohne jedoch über die relative Stellung der Seitenketten eine Aufklärung geben zu können. Im Widerspruch mit dieser Auffassung steht freilich die Thatsache, dass es Stünkel nicht möglich war, das Vorhandensein zweier Hydroxyle experimentell nachzuweisen.

Die Frage nach der Constitution des Daphnetins ist nun auf einmal dadurch gelöst worden, dass es gelang, durch Condensation von Aepfelsäure mit Pyrogallol ein Dioxyecumarin von obiger Zusam-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 8.

²⁾ Diese Berichte XII, 109.

mensetzung darzustellen und durch eine genaue Vergleichung mit dem natürlichen aus Extrakt. Daph. Mozer. spir. dargestellten Produkt zu identificiren. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:



Das Daphnetin wäre demnach als ein benachbartes Dioxycumarin anzusprechen, welches zu Pyrogallol in derselben Beziehung steht, wie das Cumarin zum Phenol und das Umbelliferon zum Resorcin.

Zur Gewinnung des Daphnetins lässt man concentrirte Schwefelsäure auf ein Gemenge molekularer Quantitäten Pyrogallol und Aepfelsäure einwirken, und verfährt im Uebrigen genau so, wie bei der Darstellung des Umbelliferons.

Das Rohprodukt wird am besten dadurch gereinigt, dass man es einmal aus verdünntem Eisessig und dann aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In dieser Weise wird es in Form eines Stiches ins Gelbe besitzender Nadeln oder Prismen erhalten, welchen die Zusammensetzung und die Reaktionen des Daphnetins zukommen. Die Krystalle waren wasserfrei und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄		Gefunden
C	60.7	60.7 pCt.
H	3.3	3.3 "

Die Verbindung schmilzt bei 255—256°. Beim Erhitzen entwickelt sie einen angenehmen, cumarinartigen Geruch. Sie ist löslich in kochendem Wasser, noch leichter in heissem, verdünntem Alkohol oder Eisessig; schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff.

Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird sie mit rothgelber Farbe aufgenommen; diese Lösung zersetzt sich beim Stehen oder Kochen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird; die Eisenreaktion ist ebenso empfindlich, wie Zwenger es bei dem natürlichen Daphnetin schildert. Silbernitrat und alkalische Kupferlösung werden schon in der Kälte reducirt. Barytwasser, Zinkacetat und Bleizucker geben gelbe Niederschläge. Durch Salpetersäure wird die Substanz intensiv roth gefärbt. Durch Kochen mit Bisulfit geht sie in Lösung; wird diese Lösung mit Ammoniak und Ferricyankalium versetzt, so tritt eine rothgelbe Färbung auf — eine Reaction, welche auch dem natürlichen Daphnetin zukommt.

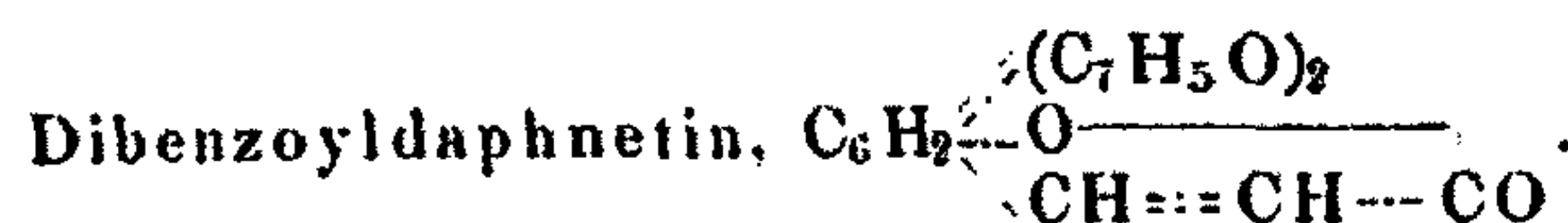


Durch Acetylieren des natürlichen Daphnetins erhielt Stünkel eine Acetverbindung, in welcher nach seinen Analysen nur ein Wasserstoffatom durch das Säureradikal vertreten war, während die oben aufgestellte Formel für das Daphnetin den Eintritt zweier Acetylreste in das Molekül erwarten lassen sollte. Der aus synthetischem Daphnetin durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellte Acetyläther besitzt nun freilich alle Eigenschaften der von Stünkel beschriebenen Verbindung, ist aber den bei der Analyse gefundenen Zahlen zufolge kaum etwas anderes als das gesuchte Diacetylprodukt:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_5O_4(C_2H_3O)$	$C_9H_4O_4(C_2H_3O)_2$	
C	60.0	59.54	59.5 pCt.
H	3.64	3.82	3.5 "

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 128—129° schmelzen. Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge bleibt sie zuerst unverändert, wird jedoch schon nach kurzer Zeit verseift und geht mit gelbrother Farbe in Lösung. Zum Vergleiche wurde auch natürliches, aus Seidelbast-extrakt gewonnenes Daphnetin behufs Ueberführung in die Diacetylverbindung der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Salz unterworfen und auch in diesem Falle wurde — im Gegensatz zu Stünkel — die Entstehung des beschriebenen Diacetyläthers vom Schmelzpunkt 129° festgestellt.

	Ber. für $C_9H_4O_4(C_2H_3O)_2$		Gefunden
	C	59.54	
H	3.82	3.7 "	



Die Darstellung dieser Verbindung entschied ebenfalls für das Vorhandensein zweier Hydroxyle im Daphnetin. Von Stünkel ist ein Benzoylderivat beschrieben worden, welches nach allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem Produkt angesehen werden muss, welches durch Kochen von Benzoylchlorid mit synthetischem Daphnetin gewonnen wird. Während aber die von Stünkel bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen auf das Vorliegen einer Monobenzoylverbindung hinweisen, lassen die unten aufgeführten analytischen Resultate auf

den Eintritt zweier Säureradikale schliessen. Es spricht dafür auch das Verhalten des Aethers gegen Alkalien, welches dem der Acetylverbindung ganz analog ist.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_9H_5O_4(C_7H_5O)$	$C_9H_4O_4(C_7H_5O)_2$	
C	68.1	71.5	71.3 pCt.
H	3.55	3.63	3.6 »

Die Verbindung krystallisirt in feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 152° liegt. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich auch in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol.

Die Identität des synthetischen Dioxycumarins aus Pyrogallol mit dem Daphnetin dürfte nach dem Angeführten nicht mehr zweifelhaft sein.

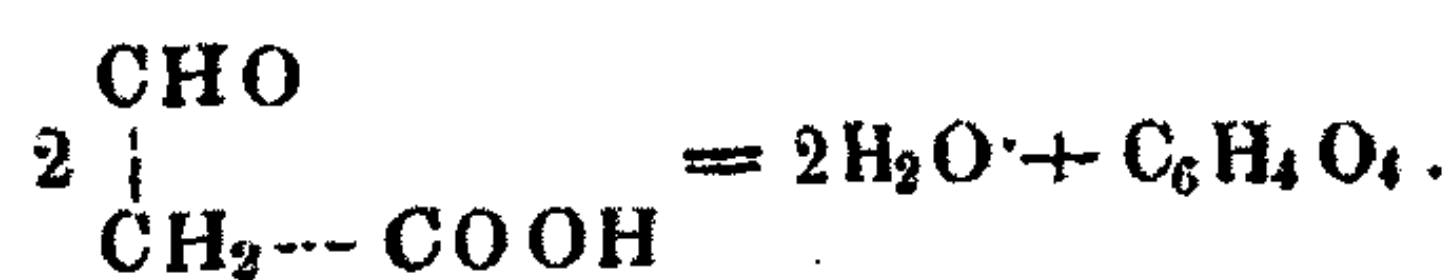
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

237. H. von Pechmann: Ueber ein Condensationsprodukt der Aepfelsäure. I.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

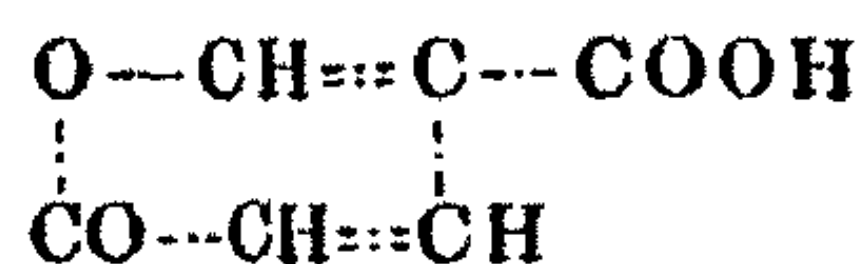
(Eingegangen am 19. April.)

In der vorigen Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass die Aepfelsäure unter der Einwirkung gewisser condensirender Mittel nach Art der Milchsäure Spaltung in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure erleidet. Während, wie dort ausgeführt worden, der im status nascendi befindliche Aldehyd bei gleichzeitiger Gegenwart von Phenolen sich mit diesen unter Bildung von Cumarinen vereinigt, konnte man hoffen, unter anderen Versuchsbedingungen den genannten Aldehyd selbst zu isoliren. Die zu diesem Behufe angestellten Versuche haben indessen nicht zu dem erwarteten Aldehyd, sondern zu einer Substanz geführt, welche als ein Condensationsprodukt desselben aufzufassen ist und nur in der Weise daraus entstanden sein kann, dass 2 Moleküle Aldehyd unter Verlust von 2 Molekülen Wasser zusammengetreten sind nach der Gleichung:



Diese wohlcharakterisirte Verbindung, welche als Cumalinsäure bezeichnet werden soll, erscheint sowohl ihrer Entstehungsweise als ihrem Verhalten gemäss, soweit es die freilich noch lückenhafte Unter-

suchung zu beurtheilen gestattet, als niederstes Homologes der von Hantzsch ¹⁾ aus Acetessiglithern gewonnenen »Isodehydracetsäure« und besitzt vielleicht die Zusammensetzung:



Durch eine genauere Untersuchung muss diese Ansicht über die Constitution der Cumalinsäure allerdings erst bewiesen werden, eine theilweise Publikation der bis jetzt erlangten Resultate möge aber die ungestörte Bearbeitung des neuen Gebietes, welche auch auf andere Oxyssäuren der Fettreihe ausgedehnt werden soll, sichern.

Cumalinsäure, C₆H₄O₂.COOH.

Erhitzt man Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung und versetzt nach dem Erkalten mit nicht zu viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Theil der neuen Verbindung in gelblichen, an den Gefässwänden haftenden Krystallkrusten ab, während der Rest aus der Mutterlauge durch Aether entzogen werden kann. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Cumalinsäure besitzt die oben angeführte Zusammensetzung und ist isomer mit der kürzlich von Ost ²⁾ beschriebenen Komansäure.

Die angenommene Molekulargrösse wurde durch die Untersuchung des unten beschriebenen Methyläthers bestätigt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₆ H ₄ O ₄		Gefunden	
		I.	II.
C	51.4	51.2	51.5 pCt.
H	2.8	2.7	2.9 »

Die reine Verbindung bildet kleine, farblose Prismen, welche bei 205—207° unter Kohlensäureentwicklung und Braunfärbung schmelzen, theilweise jedoch unzersetzt sublimiren. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; reichlich wird sie von Alkohol und Eisessig aufgenommen, schwieriger von Aether. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Hitze.

Der neue Körper ist zugleich Säure und Lacton; aus Carbonaten treibt er in der Kälte Kohlensäure aus, unter dem Einflusse der Alkalien wird er unter Wasseraufnahme in eine Säure verwandelt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 9.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 29, 57.

welche durch eine braunrothe Eisenreaktion ausgezeichnet ist und beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung unter Kohlensäureabspaltung ein den charakteristischen Geruch des Crotonaldehydes besitzendes Produkt liefert. Das Endprodukt der Oxydation ist Fumarsäure.

Cumalinsäuremethylether, $C_9H_{10}O_2 \cdot COOCH_3$.

Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen, aus heissem Wasser in langen, farblosen, gefiederten Nadeln. Sie schmilzt bei 74° und destillirt bei ungefähr 260° unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2$	Gefunden
C	54.5	54.56 pCt.
H	3.9	4.01 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Diphenyldampfe bestätigte die angenommene Molekulargrösse des Aethers und somit auch die der Cumalinsäure.

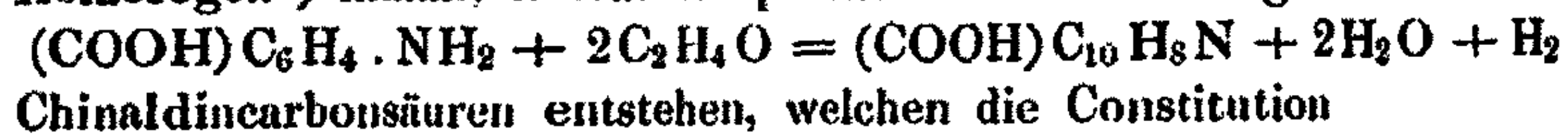
	Ber. für $C_9H_{10}O_2$, $H = 1$	Gefunden
	78	77 pCt.

238. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldincarbon-säuren.

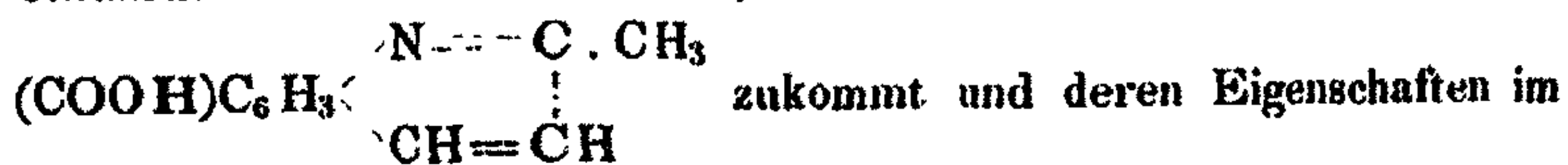
(Mitgetheilt in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Doebner.)

(Eingegangen am 11. April.)

Die nachstehenden Versuche über die Einwirkung des Aldehyds auf die drei Amidobenzoësäuren in Gegenwart von Salzsäure wurden ausgeführt, um festzustellen, ob bei aromatischen Amidosäuren die Carboxylgruppe den Gang der bei den primären aromatischen Aminen eintretenden Reaktion modificirend beeinflusst. Es hat sich ergeben, dass die Reaktion ihren normalen Verlauf wie beim Anilin und seinen Homologen¹⁾ nimmt, indem entsprechend der Gleichung:



Chinaldincarbon-säuren entstehen, welchen die Constitution



Folgenden näher beschrieben sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2464.

Parachinaldincarbonsäure, $(\text{COOH})\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$.

Die Verhältnisse, unter welchen die Condensation der Paraamidobenzoëssäure mit Aldehyd vor sich geht, entsprechen den für die Synthese des Chinaldins von uns früher mitgetheilten. Zu einem Gemisch von 100 g salzsaurer Paraamidobenzoëssäure mit 100 g concentrirter Salzsäure (38 pCt. HCl) werden 80 g Paraldehyd zugegeben. Die Mischung erwärmt sich alsbald ziemlich stark, färbt sich braun und das Chlorhydrat der Amidobenzoëssäure geht in Lösung. Nachdem die spontane Erwärmung vorüber ist, wird die Reaction durch zwei-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das resultirende, dunkelbraune Produkt wird mit Wasser verdünnt, von einer ungelöst bleibenden, humusartigen Masse abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach 24 stündigem Stehen krystallisirt der grösste Theil der salzsauren Chinaldincarbonsäure aus. Um dieselbe von der anhaftenden braunen Flüssigkeit zu trennen, wird das Ganze mit concentrirter Salzsäure versetzt, das Krystallmehl abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene rohe Chlorhydrat der Parachinaldincarbonsäure (etwa 30 pCt. der angewandten Paraamidobenzoëssäure) wird durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt.

Zur Darstellung der freien Parachinaldincarbonsäure wird die concentrirte, wässerige Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumcarbonat oder Natriumacetat versetzt, worauf sich die Säure in Form eines sandigen Pulvers oder in derben Prismen abscheidet. Behufs ihrer Reinigung wird sie mit etwas Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in Form weisser, feiner Nadeln abscheidet. Die Säure ist in Wasser auch bei Siedehitze sehr schwer löslich, leicht löslich in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in langen Nadeln. Dieselbe bräunt sich im Capillarrohr bei etwa 240°, schmilzt bei 259°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende, der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ entsprechenden Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	70.59	70.44	—	
H	4.81	5.01	—	»
N	7.48	—	7.41	»

Salze.

Die Parachinaldincarbonsäure giebt sowohl mit Säuren als mit Basen gut krystallisirende Salze.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Salzsäure, welche es aus der wässerigen Lösung ausfällt.

Beim schnellen Krystallisiren aus seiner heissen, salzsauren Lösung scheidet es sich in langen, feinen Nadeln ab, welche sich allmählich in kleine, gut ausgebildete Prismen verwandeln; letztere entstehen auch bei langsamer Krystallisation und besitzen lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100° und wird bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig wieder aufgenommen.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
H_2O	7.45	7.63	—	
HCl	15.12	—	15.04	»

Das Platinsalz wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid gefällt. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem, salzsäurehaltigen Wasser, aus welchem es in tafelförmigen Krystallen des monoklinen Systems krystallisirt. Lufttrocken hat es die Zusammensetzung $2(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4 + 4H_2O$. Das Salz verliert sein Krystallwasser beim längeren Stehen über Schwefelsäure leicht bei 100° .

	Berechnet für $2(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
$4H_2O$	8.41	8.18	8.34	—	
Pt	22.73	—	—	22.69	»

Das Chromat scheidet sich in rothen Nadeln beim Vermischen der Lösung des Chlorhydrats mit einer Chromsäurelösung ab; es wird von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht gelöst und besitzt der Analyse zufolge die Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Cr_2O_3	25.77	25.68	25.71	

Calciumsalz. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes der Parachinaldincarbonsäure wird durch Chlorcalcium das Calciumsalz in Form federartig gruppirter Krystalle gefällt. Dieselben sind schwer löslich in Essigsäure und haben lufttrocken die Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$; das Krystallwasser entweicht erst bei 250° vollständig.

	Berechnet für $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
$2H_2O$	8.03	8.19	—	—	
CaO	12.25	—	11.87	12.38	»

Das Silbersalz entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniaksalzes der Säure als gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen in ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver übergeht. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Ag$	Gefunden
Ag	36.73	36.48 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich aus der mit überschüssigem Kupferacetat versetzten Lösung des Chlorhydrats aus, es krystallisirt in kleinen, concentrisch verwachsenen Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100° .

	Berechnet für $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
H ₂ O	19.89	19.61	—	— pCt.
CuO	14.54	—	14.11	14.43 >

Das Bleisalz krystallisirt aus essigsaurer Lösung in gut ausgebildeten Prismen.

Metachinaldincarbonensäure, $(COOH)C_{10}H_8N$.

Bei Einhaltung der für die Darstellung der Parachinaldincarbonensäure angewandten Versuchsbedingungen bleibt die Metaamidobenzoösäure grösstentheils unverändert, vielmehr muss hier die Menge des Paraldehyds und der Salzsäure bedeutend erhöht werden, um die Condensation zu bewirken. Eine befriedigende Ausbeute an Metachinaldincarbonensäure wird unter folgenden Verhältnissen erhalten: 100 g des Chlorhydrats der Metaamidobenzoösäure werden mit 200 g concentrirter Salzsäure gemischt und 150 g Paraldehyd zugegeben. Beim Erwärmen auf 50° beginnt die Reaction und wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das braungefärbte Produkt wird, wie oben bereits beschrieben, mit Wasser verdünnt; aus der filtrirten Lösung, welche durch Eindampfen concentrirt wird, krystallisirt das salzsaure Salz der Metachinaldincarbonensäure beim Erkalten aus, durch Waschen mit Salzsäure wird es von der Mutterlauge, welche noch unveränderte Metaamidobenzoösäure enthält, getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug gegen 30 g des Salzes.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Metachinaldincarbonensäure durch Natriumcarbonat als dicker Krystallbrei ausgefällt. Durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt stellt dieselbe lange seideglänzende Nadeln dar. In Wasser nahezu unlöslich löst sie sich ziemlich leicht in Alkohol, namentlich in heissem. Beim Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen wolleartigen Nadeln; bei etwa 270° beginnt sie sich zu bräunen und schmilzt bei 285° unter Zersetzung. Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab die der Formel $C_{11}H_9NO_2$ entsprechenden Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.89	— pCt.
H	4.81	5.07	— >
N	7.48	—	7.66 >

Auch die Metachinaldincarbonensäure liefert sowohl mit Säuren als mit Basen krystallisierende Salze.

Das Chlorhydrat krystallisiert in kleinen Tafeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; bei Gegenwart freier Salzsäure ist das Salz sehr schwer löslich. Es enthält lufttrocken 1 Molekül Wasser, das bei 100° entweicht.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	7.45	7.72	— pCt.
HCl	15.12	—	15.00 »

Platinsalz. Beim Vermischen des Chlorhydrats der Säure mit überschüssigem Platinchlorid krystallisieren nach einiger Zeit monokline Prismen eines Platinsalzes aus, welches indess keine normale Zusammensetzung besitzt. Eine Reihe von Analysen entspricht annähernd der Formel $4(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4$:

Ber. für $4(C_{11}H_9NO_2, HCl)PtCl_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	15.82	16.40	16.39	16.38 pCt.

Das Chromat bildet goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich sind.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr_2O_3	25.77	25.79 pCt.

Das Calciumsalz bildet Prismen, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslich. Es enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 200° entweichen.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	8.03	7.88	— pCt.
CaO	12.25	—	12.46 »

Das Silbersalz, durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)Ag$		Gefunden
Ag	36.73	36.48 pCt.

Kupfersalz. Kupfersulfat oder -acetat erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen blaugrünen Niederschlag, der sich bei mehrtägigem Stehen in hellgrüne Täfelchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + 3H_2O$ verwandelt. Das Krystallwasser lässt sich nicht direkt bestimmen, da das Salz beim Erhitzen zersetzt wird.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + 8H_2O$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
CuO 16.15	15.67	15.77	—	— pCt.
C 53.99	—	—	53.77	53.64 >
H 4.49	—	—	4.64	4.55 >

Orthochinaldincarbonsäure (COOH) $C_{10}H_8N$.

Zur Darstellung dieser Säure aus Orthoamidobenzoesäure sind wieder andere Versuchsbedingungen erforderlich als bei den isomeren Säuren. Namentlich muss hier ein Ueberschuss von Aldehyd vermieden werden. Folgendes Verfahren hat sich als zweckmässig erwiesen: 25 g Anthranilsäure-Chlorhydrat, 30 g concentrirte Salzsäure und 13 g Paraldehyd (die theoretische Menge) werden in einem Kolben gemischt, die von selbst sich erwärmende Mischung sodann eine Stunde auf dem Wasserbad digerirt. Das braune Produkt wird durch einen kräftigen Luftstrom von einem Theil der Salzsäure befreit und sodann mit einem Liter Wasser verdünnt. Ein grosser Theil der Nebenprodukte wird hierdurch gefällt und durch Filtriren getrennt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der zurückbleibende braune Syrup wiederholt mit Alkohol aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Das Chlorhydrat der Orthochinaldincarbonsäure beginnt dann zu krystallisiren; dasselbe wird von seinen Verunreinigungen durch Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, welches letztere aufnimmt, getrennt. Es wurden so 3.5—4 g des rohen Salzes gewonnen.

Um die freie Säure zu erhalten, wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak annähernd neutralisirt. Die Säure fällt krystallinisch aus und wird durch Krystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol gereinigt; sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 151° . Bei höherer Temperatur verdampft sie unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Chinaldin. In kaltem Wasser ist die Säure merklich löslich, sehr leicht wird sie von heissem Wasser, sowie von Alkohol aufgenommen. Säuren und Alkalien lösen sie leicht. Die lufttrockene, aus Wasser krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$; das Krystallwasser verliert sie bei 100° .

Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab:

Ber. für $C_{11}H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 67.35	67.47	—	— pCt.
H 5.10	5.19	—	— >
N 7.14	—	7.27	— >
H ₂ O 4.59	—	—	4.64 >

Salze.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt. In Alkohol ist es reichlich löslich, unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in concentrisch gruppirten schiefen Täfelchen, die sich an der Luft röthlich färben.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2, HCl$		Gefunden
HCl	16.33	16.21 pCt.

Das Platinsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats in kleinen, rhombischen Prismen aus. Es ist in der Kälte schwer, in der Hitze leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in grossen, rothen Prismen mit zwei Molekülen Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
$2H_2O$	4.39	4.46	— pCt.
Pt	23.73	—	23.77 >

Das Chromat ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnter Lösung in warzenförmig vereinigten kleinen Nadeln, aus concentrirter Lösung scheidet es sich in gelben Tropfen aus, die allmählig krystallinisch erstarren.

Von den Metallsalzen der Säure wurde das Kupfersalz analysirt. Dasselbe krystallisirt in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus einer mit Kupferacetat versetzten wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure aus. Es enthält lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser von welchen nur ein Molekül bei 100° entweicht.

Das lufttrockene Salz ergab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
CuO	17.09	17.10 pCt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	59.46	59.73	— pCt.
H	3.83	4.10	— >
CuO	17.79	—	17.92 >

Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich beim längeren Erhitzen mit Wasser in haarfeine Nadeln verwandelt.

Das Calciumsalz bildet warzenförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 3, S. 255, Z. 11 v. o. lies: »Gorbow« statt »Gortoff«.
» » » 3, » 255, » 15 v. o. lies: »Alechin« statt »Alectin«.
» » » 5, » 490, » 9 v. u. lies: »Gorbow« statt »Gortoff«.
» » » 5, » 490, » 5 v. u. lies: »Alechin« statt »Alectin«.
» » » 5, » 504, » 17 v. o. lies: »Horn« statt »Harn«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. April 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

V e r z e i c h n i s s
der
Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft
am 1. Januar 1884.

Ehren-Mitglieder.

- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh.-Rath, Excellenz, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
- Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
- Kopp, Dr. H., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
- Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
- Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate, England (erwählt 15./12. 1873).
- Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
- Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
- Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W. C. (erwählt 15./12. 1873).
- Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
- Kirchhoff, Dr. G., Professor und Geh. Regierungsrath, Berlin W., Kurfürstendamm 4 (erwählt 21./12. 1877).
- Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester (erwählt am 19./12. 1879).
- Marignac, Professor C. v., Genf (erwählt am 19./12. 1879).
- Abel, Prof. F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. (erwählt am 17./12. 1881).
- Butlerow, Prof. Dr. A., Mitglied der Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in St. Petersburg (erwählt am 17./12. 1881).
- Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London E. C. (erwählt am 17./12. 1881).
- Sella, Quintino, Präsident der Accademia dei Lincei in Rom (erwählt am 17./12. 1881).
- Gibbs, Prof. Dr. Wolcott, Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. (erwählt 21./12. 1883).
-

E.M. = Ehrenmitglied; L.M. = Lebenslängliches Mitglied;
O.M. = Ordentliches Mitglied; A.M. = Ausserordentliches Mitglied.

- Abel, Prof. F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. [E.M.]
 Abeljanz, Dr. H., Cantouchemiker, Zürich. [O.M.]
 Abich, Ad., Apotheker, Weendestr. 49, Göttingen. [A.M.]
 Ackermann, Edwin, Ecole de Chimie, Genève. [A.M.]
 Adair, Alfred, Seaton Carrow, West Hartlepool, England. [O.M.]
 Ador, E., Professor, Genf. [L.M.]
 Adt, Gustav, Türkenstr. 26, München. [A.M.]
 Aeby, Dr. Carl, Neusätze 4, Basel. [O.M.]
 Agema, Joh., Universitäts-Apotheker, Leiden. [O.M.]
 Akestorides, Theagenes, Constantinopel-Scutari, Domirtziler No. 28.
 [O.M.]
 Albersheim, Dr. M., Ammendorf b. Halle a/S., Fabrik Doellnitz.
 [O.M.]
 Albert, Heiur., Chem. Fabr., Biebrich. [O.M.]
 Albrecht, Dr. M., Mühlgraben b. Riga. [O.M.]
 Albright, George S., Mariemont, Birmingham. [O.M.]
 Alessi, Prof. Alessio, R. Istituto tecnico, Messina. [O.M.]
 Alexeyeff, Dr. P., Prof. a. d. Universität, Kiew (Russland). [O.M.]
 Alibegoff, Georg, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Allen, W. S., c. o. Swift & Allen, New Bedford, Mass., U. S. A.
 [O.M.]
 Allihn, Dr. Felix, Artilleriestr. 8 II, Berlin N. [O.M.]
 Alsberg, Dr. M., c. o. Messrs. Sondheim & Alsberg, Maiden Lane 54,
 New-York. [O.M.]
 Alt, Gustav, München, Laborat. d. techn. Hochschule. [A.M.]
 Altmann, Dr. P., Wriezen. [O.M.]
 Ambühl, Dr. G., Staatschemiker, St. Gallen. [O.M.]
 André, M., 6 Rue d'Assus, Paris. [A.M.]
 Andreae, Dr. Hans Carl, p. Adr.: Gustav Rhodius, Burgbrohl bei
 Brohl a. Rh. [O.M.]
 Andreasch, Rudolf, Joanneum, Graz, Steiermark. [O.M.]
 Andresen, Dr. Momme, Riesum b. Deetzbüll (Holstein). [O.M.]
 Andrews, Dr. L. W., 419 Broadway, Cambridge, Mass. [O.M.]
 Anesorg, A., Hebelstr. 20, Freiburg i. B. [A.M.]
 Angell, Dr. Alexander, c. o. Rosengarten & Sons, C. Fitzwater and
 17th Street, Philadelphia, Pa. [O.M.]
 Ankum, C. H. van, Apotheker, Groningen. [O.M.]
 Annaheim, Dr. J., Speerstr. 63, Basel. [O.M.]
 Anrep, Dr. B. v., Fürstatakskairstr. 14, Wohnung 7, St. Petersburg.
 [O.M.]

III

Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn. [O.M.]
 Antrick, O., Stud. phil., Erlangen, Univers.-Laborat. [A.M.]
 Antz, Dr. C., Podewils'sche Faecalextract-Fabrik in Graz (Oestreich).
 [O.M.]
 Appenzeller, H., Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Arata, Dr. Pedro N., Profess. de Guimica en la Universidad, calle Rivadaria 1077, Buenos Aires, República Argentine. [L.M.]
 Archbold, Dr. Geo., Oswego N.Y., c. o. Oswego Starch Factory. [O.M.]
 Arendt, Dr. Ludwig H., Königgrätzerstr. 45, Berlin SW. [O.M.]
 Arendt, Dr. M. E., 243 Ellicott Str., Buffalo, N. Y., Amerika. [O.M.]
 Arendt, Prof. Dr. R., Lessingstr. 5, Leipzig. [O.M.]
 Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London E. C. [L.M.]
 Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergaben bei Barmen. [O.M.]
 Arnold, Dr. Carl, Repetitor d. Chemie u. Physik an d. Kgl. Thierarzneischule, Hannover. [O.M.]
 Arnold, C. W., Ansbach (Bayern). [O.M.]
 Aronstein, Dr. L., Lehrer der Chemie an d. kgl. Militair-Academie zu Breda, Holland. [O.M.]
 Arth, G., Rue de Rigny 7, Nancy. [A.M.]
 Arzberger, Ed., Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]
 Arzruni, Dr. A., Professor, Breslau, Matthiasplatz 18. [O.M.]
 Aschau, Ossian, Abo (Finnland), Adr.: E. A. Enquist. [A.M.]
 Aschenbrandt, Dr. H., Pforzheim (Baden). [O.M.]
 Aschmann, Dr. Camille, Landwirthschaftl. Institut, Ettelbrück (Grossherzogthum Luxemburg). [O.M.]
 Aschmann, F. T., Westmiddlessex, Mercer Co., P. O. Box 292, Pennsylvania, U. S. A. [O.M.]
 Atkinson, Dr. E., Prof., Camberley, Fortesbery Hill, Surrey (England). [O.M.]
 Atkinson, R. W., Prof., Cardiff, England, 44 London Square. [O.M.]
 Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden. [O.M.]
 Atwater, Prof. W. O., Wesleyan University, Middletown, Conn., U. S. A. [A.M.]
 Auer, Henrik, Budapest, Tükörutca 5. [A.M.]
 Auerbach, Gustav, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74, Berlin SW. [O.M.]
 Aufschläger, Dr. G., Freiberg i. S. [O.M.]
 Aumann, Dr. C., Annenstr. 717 A, Hildesheim. [O.M.]
 Austen, Dr. Peter Townsend, New Brunswick, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
 Babo, Geh. Hofrath Dr. Freiherr L. von, Freiburg i. B. [O.M.]
 Bach, Dr. O., Königstr. 26, Leipzig. [O.M.]

- Bachmeyer, Wilhelm, Kgl. Reallehrer, Bamberg. [O.M.]
 Back, Arnold, Ecole de Chimie, Mühlhausen i. E. [A.M.]
 Baerlocher, Julius, Briennerstr. 42, München. [A.M.]
 Baerwald, C., Moritzstr. 20, Berlin S. [O.M.]
 Baessler, Arthur, Neue Wilhelmstr. 1^a, Berlin NW. [O.M.]
 Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]
 Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg. [O.M.]
 Balbiano, Luigi, Prof., R. Università, Messina. [A.M.]
 Ballo, Dr. M., Lehrer d. Chemie a. d. Ober-Realschule, Budapest. [O.M.]
 Baltzer, Dr. C., Bahnhofstr. 7, Diez a/Lahn. [O.M.]
 Bamberger, Dr. Eug., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Bancroft, Clarence, Hopedall, Mass., U. S. A. [A.M.]
 Bandrowski, Prof. Dr. Ernst v., Staatsgewerbeschule, Krakau. [O.M.]
 Bangel, Georg, Chemiker, Höchst a. M., Hauptstr. 79. [O.M.]
 Bannow, Dr. A., Schlesische Str. 33—34, Berlin SO. [O.M.]
 Bantlin, Dr. Aug., Chem. Fabrik, Constanz. [O.M.]
 Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica della Università, Pisa. [O.M.]
 Barbieri, Dr. Joh., Privat-Docent, Plattenstr. 43, Fluntern-Zürich. [O.M.]
 Barker, Dr. G. F., Prof., Univers. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. [L.M.]
 Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London NE. [O.M.]
 Barnes, R. L., Oakhall Buckhursthill, Essex, England. [O.M.]
 Barry, Dr. D., Lehrterstr. 20, Berlin NW. [O.M.]
 Barsilowsky, J., Docent, Chem. Univers.-Laborat., Kiew. [O.M.]
 Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
 Barth, Dr. Max, Assistent, landwirthschaftl. Versuchsstation, Karlsruhe, Baden. [O.M.]
 Bartz, Dr. Wilh., Hamersleben bei Neuwegersleben. [O.M.]
 Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig. [O.M.]
 Bässmann, Dr. Rud., Schwerin i. M. [O.M.]
 Basler, Dr. Ad., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Baswitz, Dr. M., Zuckerraffinerie 8, Halle a. S. [O.M.]
 Bauer, Geh.-Rath Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Wien IV. [O.M.]
 Bauer, Dr. Carl, Freiberg i. S., Aeussere Bahnhofstr. 116D. [O.M.]
 Bauer, Oscar, Assist. am anorgan. Laborat. der techn. Hochschule, Aachen. [A.M.]
 Baumann, Prof. Dr. E., Gartenstr. 12, Freiburg i. B. [A.M.]
 Baumann, Theobald, Rue de Belfort 45, Dornach. [A.M.]
 Baumert, Dr. Georg, Privatdocent, Laurentiusstr. 13, Halle a. S. [O.M.]
 Baumstark, Prof. Dr. F., Langestr. 5, Greifswald. [O.M.]
 Baur, Albert, Sonnenstr. 16, Gürlitz. [O.M.]

- Baur, Dr. Albert, Hotel St. Louis, St. Ludwig, Ob.-Elsass. [O.M.]
 Baur, Dr. H. vom, Markthallen E 1, Berlin NW. [O.M.]
 Bavier, Chemiker, Malans, Canton Graubünden. [A.M.]
 Bayer, Káro, Ofnergasse 502, Gran i. Ungarn. [A.M.]
 Bayne, Herbert A., Professor, Royal Military College, Kingston, Ontario, Canada. [O.M.]
 Baynes, James, Royal Chambers, Scale Lane, Hull. [O.M.]
 Bechi, G. de, Usine Poirrier, St. Denis près Paris. [O.M.]
 Beck, Paul, Keithstr. 21 pt., Berlin NW. [O.M.]
 Becker, Dr. Franz, Adr. A. Engel u. Dr. F. Becker, Tischlergasse 18, Prag. [O.M.]
 Becker, Dr. Heinr., Chem. Fabrik Wobau b. Weissenfels a. S., Poststation Granschütz, [O.M.]
 Becker, Dr. P., Anilinfabrik K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Beckmann, Dr. Ernst Otto, Rosenthalgasse 13, Leipzig. [O.M.]
 Beckurts, Dr. H., Priv.-Doc., Techn. Hochschule, Braunschweig. [O.M.]
 Bedall, Dr. Carl, Apotheker, Thal 13, München. [O.M.]
 Bedson, Prof. Pb., University of Durham, College of Physical Science Newcastle upon Tyne. [O.M.]
 Beer, Dr. A., Jerusalemerstr. 18, Berlin C. [O.M.]
 Behaghel von Adlerskron, Dr. H., Höchst a. M. [O.M.]
 Behr, Dr. A., c. o. Matthiesen & Wichers, Jersey City, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
 Behrend, Paul, Paradeplatz 4d, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Behrend, Dr. Rob., Weststr. 71 I, Leipzig. [O.M.]
 Behrmann, A., Güntherstr. 12, Hamburg. [O.M.]
 Beilstein, Prof. Dr. F., Technol. Institut, St. Petersburg. [L.M.]
 Bell, Prof. Dr. Charles J., State College, Center County, Penn., U. S. A. [O.M.]
 Bell, Dr. Chichester A., 1221 Connecticut Avenue, Washington, D. C. U. S. A. [O.M.]
 Bellenot, Gustave, Laborat. d. Acad. d. Wissenschaften, München. [A.M.]
 Belli, Dr. L., Taunusplatz 9, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Bellmann, Dr. Th., Freiberg i. S., Friedeburg, Schlosstr. [O.M.]
 Bölohoubek, Dr. August, Docent a. Carolinum, Prag. [O.M.]
 Bemmelen, Dr. J. M. van, Universität, Leiden, Holland. [O.M.]
 Bémont, G., Rue du Cardinal Lemoine 21, Paris. [O.M.]
 Benas, Th., Alexanderstr. 1, Berlin C. [O.M.]
 Bender, Dr. Fritz, Salzstrasse 23 E II 1., München. [O.M.]
 Bender, Dr. Georg, Hessstr. 5, München. [O.M.]
 Bender, Dr. Ph., Hünningen i. Els. [O.M.]
 Bender, Dr. R., Med.-Assess., Coblenz. [O.M.]

- Bendetson, Ignacy, Act.-Ges. f. Baumwollspinnerei, Zawiercie, Polen. [O.M.]
- Benedikt, Dr. Rudolph, k. k. techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
- Benekiser, Th., Laborat. v. Dr. C. Schmidt, Wiesbaden. [A.M.]
- Benjamin, Marcus, 43 East, 67th Str., New-York. [O.M.]
- Bennert, Carl, Tübingen. [O.M.]
- Benno, Franz, Salzwedel in der Altmark. [O.M.]
- Bensemman, Dr. R., König-Str. 3, Stettin. [O.M.]
- Benson, William, Dachauerstr. 11, München. [A.M.]
- Bents, Dr. F., Ebstorf in Hannover. [O.M.]
- Benz, Georg, St. Paul, Minnesota, Nordamerika. [O.M.]
- Benzinger, Dr. E., Carolastr. 4, Dresden. [O.M.]
- Berberich, Theodor, Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
- Béran, Alfr., Pestalozzistr. 11, Zürich-Fluntern. [O.M.]
- Berend, Dr. Ludwig, Brunswick 2, Kiel. [O.M.]
- Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig. [O.M.]
- Berendes, Dr. Joh., Raden b. Lalendorf. [O.M.]
- Berger, Dr. F., Assistent, K. K. Techn. Hochschule, Brünn, Mähren. [O.M.]
- Berghuys, Dr. W., Adr.: F. Ponfick & Co., Moskau. [O.M.]
- Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden. [O.M.]
- Bergmann, Dr. Ferd., Luisenstrasse 5, Wiesbaden. [O.M.]
- Beringer, Dr. E., Sophienstr. 1a, Charlottenburg. [O.M.]
- Berju, Georg, stud. chem., Zehdenickerstr. 30 pt., Berlin N. [O.M.]
- Berlien, Dr. E., Palmaille 3, Altona. [O.M.]
- Berlinerblau, Jos., Alzenegg 10 I, Bern. [O.M.]
- Bernhart, Carl, Labor. d. Acad. d. Wissenschaften, München. [A.M.]
- Bernheimer, Dr. Oscar, Istituto Chimico, Rom. [O.M.]
- Bernstein, Matthias, Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
- Bernthsen, Dr. Aug., Privat-Docent, Plöckstr. 73 II, Heidelberg. [O.M.]
- Bertoni, Dr. Giac., V'a Fascolo 10, Pavia. [O.M.]
- Bertram, Dr. Jul., Adr. Schimmel & Co., Leipzig. [O.M.]
- Bertschinger, Alfred, Chemiker, Zürich. [A.M.]
- Besthorn, Dr. Emil, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Beutnagel, Dr. H., Schlesischestr. 13/14, Berlin SO. [O.M.]
- Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim. [O.M.]
- Beyer, Dr. Al., Rue de Péage 77, Antwerpen. [O.M.]
- Beyer, Dr. Bruno, Chemiker, Ludwigshafen a. Rh., Marktplatz, Quadrat 3, No. 9 I. [O.M.]
- Beyer, Carl, Liebigstr. 29, Leipzig. [A.M.]
- Beyme, Fr., Adr.: Dr. H. Stahel, Affoltern, Canton Zürich. [O.M.]
- Bibanow, N. A., Chemiker d. Türkischrothfärberei v. Peter Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir. [O.M.]

- Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen. [O.M.]
- Biedermann, Dr. J., Chem. Univers.-Laborat., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [O.M.]
- Biedermann, Dr. Rud., Kurfürstenstr. 88, Berlin W. [O.M.]
- Bielschowski, Dr. O., Adr.: Léo Vignon & Co., Lyon-Vaise, R 2 Rue du Bourbonnais. [O.M.]
- Bierer, Joseph, Adr.: L. Durand & Huguenin, St. Fons b. Lyon. [A.M.]
- Bihn, G.F., Director of the Greenwich Chemical Works, Philadelphia, 140 South Delaware Avenue. [O.M.]
- Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz. [O.M.]
- Billitz, Géza, Locate presso Milano. [O.M.]
- Binder, Felix, 1 Place St. Jean, Colmar i. Els. [O.M.]
- Bündewald, C., Chem. Institut, Marburg. [A.M.]
- Bindschedler, R., Chemiker, Basel. [O.M.]
- Birnbaum, Josef, Lodz. [A.M.]
- Birnbaum, Dr. K., Hofrath Prof., Polytechn. Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern). [O.M.]
- Bischoff, Dr. C., Weissenburgerstr. 4 pt., Berlin N. [O.M.]
- Bischoff, Dr. Carl A., Privatdocent, Villa Bischoff, am Steinberg, Würzburg. [O.M.]
- Bissinger, Dr. Th., Kgl. Thierarzneischule, Berlin NW. [O.M.]
- Bizzaro, Prof. Didio, Istituto tecnico, Bern. [A.M.]
- Blaikie, Dr. Adrian, 22 Devonshire Street, All Saints, Manchester, England. [L.M.]
- Blake, Dr. James, 434 Sutterstreet, San Francisco, California, U. S. A. [O.M.]
- Blank, Albert, Univers.-Laborat., Erlangen. [O.M.]
- Blankenhorn, Dr. Ernst, Müllheim im Breisgau. [O.M.]
- Bleibtreu, Dr. H., Adr.: Actiengesellsch. f. Druckerei u. Appretur in M. Gladbach. [O.M.]
- Blochmann, Dr. R., Priv.-Doc., Univ.-Lab., Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Bloem, Friedr., Cavalleriestr. 14, Düsseldorf. [O.M.]
- Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden). [O.M.]
- Blumenthal, Dr. M., Zehdenicker Str. 2, Berlin N. [O.M.]
- Blümlein, Friedr., Stud. chem., Chem. Laborat. d. Univers., Zürich. [O.M.]
- Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriot, Romann & Vignoy, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon. [O.M.]
- Bock, Dr. Joh., Zuckerfabrik, Koberwitz. [O.M.]
- Böcking, Dr. Eduard, Sonnenwall 28, Duisburg. [O.M.]
- Böckmann, Dr. A., Chemiker, Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Bodenbender, Dr. H., Wasserleben a. Harz. [O.M.]
- Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln. [O.M.]

- Bodewig, Jacob, Stud. chem., Organ. Laborat., Aachen. [O.M.]
Boedeker, Dr. C., Professor, Göttingen. [O.M.]
Boeke, Dr. J. D., Alkmaar (Holland). [O.M.]
Bogdanoff, A., Pawlow'sche Militairschule, St. Petersburg. [O.M.]
Bogomolez, Iwan, Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]
Böhm, Dr. Jos., Prof., Skodagasse, Josefstadt, Wien. [O.M.]
Böhm, Max, Kaiserstr. 69, Karlsruhe. [O.M.]
Böhmer, Dr. C., Landw. Versuchsstation, Münster i. W. [O.M.]
Böhringer, Dr. Ad., Chemiker, Winnenden b. Stuttgart, Chem. Fabrik.
[O.M.]
Böhringer, Christian, Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, Milano. [O.M.]
Bohn, René, stud. chem., Polytechnikum, Zürich. [O.M.]
Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz, Istrien. [O.M.]
Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Weissenburger Str. 72 I,
Berlin N. [O.M.]
Bolton, Dr. H. C., Prof., Trinity College, Hartford, Conn., U. S. A.
[L.M.]
Boner, Heinr., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
Bonet, Dr. Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid. [O.M.]
Bonné, Dr. Julius, Winkel a. Rh. [O.M.]
Borchers, W., P. O. Box 26, West Medford, Mass., U. S. A. [O.M.]
Bordet, Lucien, 181 Boulevard St. Germain, Paris. [O.M.]
Borel, H. H., Adr.: Mensing & Visser, Wagenstr. 27, Haag. [O.M.]
Borgmann, Dr. E., Wiesbaden. [O.M.]
Borgmann, O., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [A.M.]
Bornemann, Ernst, Hegelplatz 2, Berlin NW. [O.M.]
Bornemann, F., Verden. [O.M.]
Bornemann, Dr. Wilh., Meerane in Sachsen. [O.M.]
Bornhorst, Carl v., Assistent, Instituto industrial, Lissabon. [O.M.]
Börnstein, Dr. Ernst, Invalidenstr. 42, Berlin N. [O.M.]
Borodin, A., Prof. a. d. med.-chir. Acad., St. Petersburg. [L.M.]
Bösler, Dr. Magnus, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
Bosscha, Dr. J., Breda, Holland. [O.M.]
Bossard, Prof. Hans, Sorèze (Tarn) France. [O.M.]
Bossler, Ludw., Chemiker der Staatseisenbahnges., Simmering bei
Wien. [O.M.]
Bössneck, Dr. Paul, Glauchau in Sachsen. [O.M.]
Bostock, G. H., 9 Great John Street, Lower Byron Street, Man-
chester. [A.M.]
Bötsch, Dr. K., k. k. priv. Kattundruckerei, Langenzersdorf b. Wien.
[O.M.]

- Böttcher, Willy, Pionierstr. 11^c, Berlin SW. [A.M.]
 Böttiger, Paul, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Böttinger, Dr. Carl, Adr.: Cornelius Heyl, Schulstrasse, Worms a. Rh. [O.M.]
 Bourcart, Dr. R., Sunnysideprintworks, Rowtenstall, Lancashire. [O.M.]
 Brandenburg, Dr. Rud., Baseler Guanofabrik, Basel. [O.M.]
 Brandl, Dr. Josef, Karlstr. 8 I, München. [O.M.]
 Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Schwetzingen. [O.M.]
 Brandt, J. W., Kaiserstrasse 105, Freiburg i. B. [A.M.]
 Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren. [O.M.]
 Brauner, Dr. B., Adjunct am K. K. böhm. Universitäts-Laboratorium, Ferdinandstr. 29, Prag. [O.M.]
 Brauns, Dr. F., Anilinfabrik, Mühlheim in Hessen. [O.M.]
 Brautlecht, J., Wendeburg bei Braunschweig. [O.M.]
 Bredt, Dr. Julius, Anilinfarben-Fabrik von Kalle & Co., Biebrich. [O.M.]
 Bredt, Dr. Paul, Adr. Otto Bredt & Co., Unter-Barmen. [O.M.]
 Breithaupt, Frédéric, 110 rue du Rhône, Genf. [O.M.]
 Bremer, Dr. G. J. W., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Rotterdam, Westerhafen. [O.M.]
 Brenken, Dr. O., Ottostr. 21, Ehrenfeld b. Cöln. [O.M.]
 Breuer, Dr. Aug., Duisburger Kupferhütte, Duisburg. [O.M.]
 Brezina, Dr. Arist., Privat-Dozent, Siebensterngasse 46, Wien VII. [O.M.]
 Brieger, Prof. Dr. Ludwig, Oberarzt d. Charité, Berlin NW. [O.M.]
 Briest, Otto, Betriebs-Dirigent der Harzer Werke zu Rübeland bei Blankenburg. [O.M.]
 Briggs, J. Lynton, Wandworthsbridge Road, Fulham, London SW. [O.M.]
 Brix, Dr. Richard, Ung. Brod in Mähren. [A.M.]
 Broadbent, John J., Manchester, 14 Crossstreet. [A.M.]
 Brümme, Eduard, Herzberger Chaussée 1, Göttingen. [A.M.]
 Brössler, Ignaz, Chemiker, Weissenburgerstr., Budapest I. [O.M.]
 Brouwer, Dr. P., Höhere Bürgerschule, Deventer (Holland). [O.M.]
 Brown, Dr. A. Crum, Prof., University Edinburgh, 8 Belgrave Crescent. [L.M.]
 Brown, Frederic, 26 St. Giles Street, Oxford. [L.M.]
 Brown, W. G., Jvy Depot, Albemarle Co., Virginia, U. S. A. [O.M.]
 Brown, Horace J., 47 Highstr., Burton on Trent. [O.M.]
 Brückner, Dr. A., Probststr. 7, Berlin C. [O.M.]
 Brügelmann, Dr. W., Geisberg-Str. 23, Wiesbaden. [O.M.]
 Brugatelli, Dr. Luigi, Universität, Pavia. [O.M.]
 Brugatelli, Prof. Dr. Tullio, Universität, Pavia. [O.M.]

- Brühl, Prof. Dr. Jul. W., Lemberg (Galizien), Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochschule. [O.M.]
- Brunck, Dr. H., B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Brüning, Dr. A., Bibergasse 6, Frankfurt a. M. [L.M.]
- Brunnemann, Dr. C., Ass., Moor-Versuchs-Station, Bremen. [O.M.]
- Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Restock i. M. [O.M.]
- Brunner, Dr. Heinr., Prof., Avenue Davel No. 3, Lausanne. [O.M.]
- Brunner, Jos. C. A., Schwabinger Landstr. 13, München. [O.M.]
- Brunnschweiler, J., »Zum Kaufhaus«, Hauptweil, Ct. Thurgau, Schweiz. [O.M.]
- Bruylants, Professor Gustav, Univ.-Laboratorium, Löwen. [O.M.]
- Buch, Philipp, Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
- Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh. [O.M.]
- Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. Realschule, Bremen. [O.M.]
- Buchka, K., Dr. phil., Geissmarchaussée 18, Göttingen. [O.M.]
- Buchler, Director Herrn., Chininfabrik, Braunschweig. [O.M.]
- Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München. [O.M.]
- Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landesch. Oberrealschule zu Graz. [O.M.]
- Buchstab, Mich., Laborat. d. Polytechn., Dresden. [A.M.]
- Bücking, Dr. Rud., Städt. Chemiker, Oberstrasse 32, Crefeld. [O.M.]
- Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld. [O.M.]
- Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik, Lytscheg, St. Petersburg. [O.M.]
- Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen. [O.M.]
- Bull, Dr. H., Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Bullock, John Lloyd, 3 Hanoverstr., London W. [O.M.]
- Bundy, Fredrik, Chemiker, Zuckerfabrik Arlöf bei Malmö. [O.M.]
- Bungener, Dr. Henry, Adr.: Hrn. Gebr. Ehrhardt, Schiltigheim. [O.M.]
- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh. Rath, Excellenz, Heidelberg. [E.M.]
- Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, Brienerst. 17, München. [O.M.]
- Burchert, H., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
- Burckhardt, Rud., Polytechnikum, Zürich. [A.M.]
- Burg, Professor Dr. E. A. van der, Leiden. [O.M.]
- Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I, Berlin W. [O.M.]
- Burghard, Dr. Aug., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Buri, Dr. E., Brunnengass-Schütte 63, Bern. [O.M.]
- Burkard, Ernst, Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
- Burkhard, Dr. G., Chem. Lab., Alexandrinenstr. 24, Berlin SW. [O.M.]
- Burkhardt, Dr. G. A., Laufen, Jura (Canton Bern). [O.M.]
- Burkhardt, Dr. J. B., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]

- Burney, Dr. Wm. B., Columbia S. C., U. S. A. [O.M.]
- Burr, E. C., 1224 Broadway, San Francisco (Californien). [O.M.]
- Burton, Dr. B. S., Karlstr. 61^a, München. [O.M.]
- Butlerow, P. f. Dr. A., Mitglied d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in St. Petersburg. [E.M.]
- Byk, Dr. H., Pappel-Allee 10, Berlin N. [O.M.]
- Calderon y Arana, L., Prof., Calle de la Princesa 8, Cajo, Madrid. [O.M.]
- Callies, Dr. Franz, Altmobit 18, Berlin NW. [O.M.]
- Calm, Dr. Arthur, Privatdocent am eidg. Polyt., Hottingen b. Zürich, Ritterstr. 2 I. [O.M.]
- Campuzano, Jorge, cand. chem., Chem. Univ.-Lab., Freiburg i. Br. [O.M.]
- Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom. [E.M.]
- Cantoni, Dr. Ludovico, 10 via Marsala, Mailand. [O.M.]
- Carl, Friedrich, Assistent, Gabelsbergerstr. 22, München. [O.M.]
- Carnelley, Prof. Thomas, University College, Dundee, Scotland. [L.M.]
- Carnelutti, Dr. E., Mailand. [O.M.]
- Caro, Dr. Heinr., C 8 No. 19, Mannheim. [O.M.]
- Carstanjen, Prof. Dr. E., Sidonienstr. 5, Leipzig. [O.M.]
- Cartmell, Rowland, Burton on Trent. [O.M.]
- Caudri, Dr. J. F. M., Lehrer an der höh. Bürgerschule, Groningen (Holland). [O.M.]
- Cech, Dr. C. O., Milutinskistrassè, Haus Fulda, Moskau. [O.M.]
- Ceresole, Dr. M., Fluntern, Zürich. [O.M.]
- Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen u. Rh. [O.M.]
- Chandler, Prof. C. F., School of Mines, Columbia College, corn. 49 Str. and 4th ave, New-York. [L.M.]
- Chanlaroff, Dr. Moehsin Beg, Baku, Russland. [O.M.]
- Chemnitz, H. M., Chemiker, c. o. Americ. Glukose Co., Peoria, Ill., U. S. A. [A.M.]
- Chrennikoff, Sergei, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Christiani, Prof. Dr. Arthur, Kurfürstenstr. 127, Berlin W. [O.M.]
- Christomanos, Professor Dr. A., Universität, Athen. [O.M.]
- Christopher, George, Clapham, 8 Rectory Grove, London SW. [O.M.]
- Chuard, Ernest, Assist. am chem. Lab. d. Akad., Lausanne. [O.M.]
- Ciamician, Dr. Giacomo, Istituto Chimico, Via Panisperna, Roma. [O.M.]
- Claes, Paul, Ingénieur chimiste, Boulevard de Tirlemont 79, Louvain (Belgien). [A.M.]
- Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund. [O.M.]

- Claisen, Dr. L., 54 Dover street Oxford Road, Manchester (England). [O.M.]
- Claparède, Dr. Alexander, Champel près Genève (Schweiz). [O.M.]
- Clark, J. W., Physical Laboratory, University College, Liverpool, England. [O.M.]
- Clarke, Prof. F. W., Chemist to the United States Geological Survey, Washington, D. C. [O.M.]
- Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
- Claudon, Edouard, 113 Boul. St. Germain, Paris. [A.M.]
- Claus, Dr. A., Professor a. d. Universität, Freiburg (Breisgau). [O.M.]
- Claus, William H., Adr.: C. G. Zimmer, Mannheim. [O.M.]
- Claus, Rich., Chemiker, Höchst a. M. [A.M.]
- Clausnizer, Dr. F., Würtemb. Metallwaarenfabrik, Geislingen. [O.M.]
- Clemishaw, E., Sherborne, Dorsetshire. [O.M.]
- Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. C. G. Zimmer in Mannheim. [O.M.]
- Clemm, Dr. August, Commerzienrath, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Clercq, D. de, Haarlem, Holland. [O.M.]
- Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris. [O.M.]
- Cleve, Dr. P. T., Professor an der Universität, Upsala. [O.M.]
- Clowes, Prof. Dr. Frank, D. Sc. Lond. University College, Nottingham, England. [L.M.]
- Cobenzl, Alb., Schwalbacherstr. 30, Wiesbaden. [O.M.]
- Cohen, Julius, 7/IV Jaegerstr., München. [A.M.]
- Cohn, Dr. Lassar, Adr.: Chem. Fabrik bei Carlsruhe. [O.M.]
- Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde b. Moabit. [O.M.]
- Colby, Ch. E., School of Mines, Columbia College, New-York. [O.M.]
- Collie, Norman, Clifton, Bristol, 4 Windsor Terrace. [A.M.]
- Collin, August, Basel. [O.M.]
- Comey, A. M., Zürichbergstr. 16, Zürich-Fluntern. [A.M.]
- Comstock, William J., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
- Conen, Dr. J., Hengelo, Geldern, Holland. [O.M.]
- Conrad, Dr. M., Prof., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
- Conrad, Dr. William, Wertherstr. 73, Barmen. [O.M.]
- Constam, Dr. Emil J., Assist. am Chem. Labor. d. Polytechn., Zürich. [O.M.]
- Cooke, Prof. J. P., Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Coppet, Dr. L. C. de, Boulv. Dubouchage, Nice, Alpes maritimes, France. [L.M.]
- Corbetta, Pietro, Assistent, Via del Bollo 6, Mailand. [O.M.]
- Cossa, Dr. Alph., Prof., Palazzo del Valentino, Torino (Italia). [O.M.]

- Counciler, Dr. Constantin, Junkerstr. 10, Eberswalde. [O.M.]
 Cournauld, A., Malzeville près Nancy, Meurthe et Moselle (Frankr.).
 [O.M.]
 Couvée, Dr. J. J., Middelburg in Holland. [O.M.]
 Crismer, Léon, Pharmacie Péters-Vaust, Rue de Pont d'Ile 46,
 Lüttich. [O.M.]
 Crossley, John H., British Alkali Works in Widnes, Lancashire
 (England.) [O.M.]
 Crow, Dr. J. K., 48 Westbourne Park Villas, London W. [A.M.]
 Calp, Dr. Saly, Unterdörnerstr. 143, Barmen. [A.M.]
 Cuno, Ehler, Chemiker, Schönebeck a. Elbe. [O.M.]
 Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel. [O.M.]
 Curtius, Dr. Th., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Curtmann, Dr. Ch. F., Professor o. Chem., 3718 North Ninth Street,
 St. Louis, Mo. [O.M.]
 Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C. [O.M.]
 Czarnowski, Nicolaus von, Bahnhofstr. 10, Karlsruhe. [O.M.]
 Czimatis, Dr. Ludwig, Bleiwalzwerk Eller b. Düsseldorf. [O.M.]
 Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg. [O.M.]
 Dafet, Franz, Jagdweg 5, Poppelsdorf-Bonn. [A.M.]
 Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
 Daimler, Carl, Chem. Inst., Strassburg. [A.M.]
 Dambergis, Prof. Dr. A. K., Athen. [O.M.]
 Damm, Dr. Gust., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
 Dändliker, Gottlieb, Chem. Labor. d. Cantonschule Chur (Schweiz).
 [A.M.]
 Dannenbaum, Dr. H., Tacony chemical Works, Bridesbury, Phila-
 delphia Pa., U. S. A. [O.M.]
 Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C. [O.M.]
 Darmstädter, Dr. L., Salzufer 8, Charlottenburg. [O.M.]
 Daum, R., Fennstr. 11/12, Berlin N. [O.M.]
 Daube, Prof. Dr. W., Hann. Münden, Kgl. Forst-Akademie. [O.M.]
 Dawidowa, Fräul. Olga, Wass. Ostrow., 13. Lin., No. 36, Qu. 3,
 St. Petersburg. [A.M.]
 Dawson, Dan., Milnsbridge, Huddersfield, England. [O.M.]
 Day, X. W. C., Professor, St. Johns College, Annapolis, Md. [A.M.]
 Debus, Prof. Dr. H. J., Royal Naval College, Greenwich, London S. E.
 [O.M.]
 Dechend, Dr. F. von, Deutsche Reichsbank, Oberwallstr. 10/11,
 Berlin W. [O.M.]
 Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich. [O.M.]
 Degener, Dr. P., Kesselstr. 19, Berlin N. [O.M.]
 Dehmel, B., Zawodzie b. Kattowitz. [O.M.]
 Dohn, Dr. Fr., Neuhaldensleben, Zuckerfabrik. [O.M.]

- Dehne, Dr. Max, Landwirthsch. Vers.-Station, Rostock i. M. [O.M.]
- Dekkers, P. J., Veenkade 1^a, 's Gravenhage. [O.M.]
- Delbrück, Prof. Dr. Max, Invalidenstr. 42, Berlin N. [O.M.]
- Delitsch, Gottfr., 30 Raeburn Place, Edinburgh. [O.M.]
- Demarçay, E., 150 Boulevard Haussmann, Paris. [O.M.]
- Demarchi, Art., Scuola super. d'Agricoltura, Milano. [A.M.]
- Demel, Prof. Dr. W., Troppau (Oester.-Schlesien). [O.M.]
- Dennstedt, Dr. M., Lieutenant a. D., Tzschscheln b. Linderode (Nieder-Lausitz). [O.M.]
- Dérivaux, M., Chemiker, Wesserling i. Elsass. [A.M.]
- Dessau, Bernh., Sophienstr. 13 II., Berlin C. [O.M.]
- Deumelandt, Dr. G., Deutsche Str. 57, Stettin. [O.M.]
- Deutsch, Dr. Alfred, Neustadt, Oberschlesien. [O.M.]
- Diebold, Victor, Chemiker, 50 Illzachergasse, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Dieckhoff, Dr. Emil, Assist. a. Polytechn., Karlsruhe i. Baden. [O.M.]
- Diehl, Dr. K., Adr. K. Oehler, Offenbach. [O.M.]
- Diehl, Dr. Theod., Königsteinerstr. 27, Höchst a. M. [O.M.]
- Diepenbroick, Dr. W. Frhr. v., Zuckerfabrik Ossendorf bei Ehrenfeld bei Cöln a. R. [O.M.]
- Dieterich, Eug., Fabrikbesitzer, Helfenberg b. Dresden. [O.M.]
- Dietrich, Georg, Bad. Anilin- u. Sodafabr., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Dietsch, Benjamin, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M. [O.M.]
- Dittmar, Dr. M., Chem. Instit. von Dr. Conrad Schmitt, Wiesbaden. [A.M.]
- Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow. [O.M.]
- Divers, Dr. E., Prof. of Chemistry, Engineering College, Tokio. [L.M.]
- Dixon, Alfred, c. o. Read Holliday & Sons, Huddersfield, England. [A.M.]
- Dobbin, Dr. Leonard, Chemical Laborat. of the Univers., Edinburgh. [O.M.]
- Dodd, Thomas H., Royal Arsenal, Woolwich. [O.M.]
- Doebner, Dr. O., Priv.-Doc. a. d. Univ., Luisenstr. 40, Berlin NW. [O.M.]
- Döhring, Dr. Ad., Prof. a. d. Univ. Cordoba (Argentinien). [O.M.]
(Adr.: Deuerlich's Buchhandlung in Göttingen.)
- Domeier, Albert, 13 St. Mary at Hill, London EC. [O.M.]
- Donath, Eduard, K. K. Adjunct am chem. Labor. der Bergakademie, Leoben, Steiermark. [O.M.]
- Donath, Dr. Julius, Priv.-Doc., Albrechtstr. 16a II, Berlin NW. [O.M.]
- Doremus, Dr. Ch. A., 92 Lex Avenue, New-York. [O.M.]
- Dornemann, G. W., 190 Rue Nationale, Lille. [O.M.]
- Dorp, Dr. W. A. van, 170 Heerengracht, Amsterdam. [O.M.]

- Dörrenberg, Dr. O., Schweizerhalle b. Basel. [O.M.]
- Doyer, Dr. J. W., Amersfoort, Holland. [O.M.]
- Drebes, Dr. Franz, Langefuhrstr. 53, Greifswald. [O.M.]
- Drechsel, Prof. Dr. E., Fürstenstr. 7 III, Leipzig. [O.M.]
- Drehschmidt, H., Chemiker, Müllerstr. 184^a, Berlin N. [A.M.]
- Drewsen, Dr. V. B., Techn. Hochschule, Drontheim, Norwegen. [O.M.]
- Dreyfuss, Dr. Charles, to the Clayton Aniline Co. Std., Clayton near Manchester. [A.M.]
- Driedger, Adolf, Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkus bei Cöln. [O.M.]
- Drozdowski, Heinr., Anilinfarben-Fabrik, Waldhof b. Mannheim. [O.M.]
- Dubois, Ed., Prof. a. d. Universität, Gent. [O.M.]
- Dubois, Ch., Lab. de chimie à la Faculté de médecine, Paris. [O.M.]
- Dubois, Hermann, Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
- Dudley, Prof. William L., 19 East, 3^d Street, Covington, Kentucky. [O.M.]
- Düesberg, Victor, Chem., Wissershütte in Wissen a/Sieg. [O.M.]
- Duisberg, Dr. Carl, Züricherstr. 7 II, Strassburg. [O.M.]
- Dulk, Dr. L., Oranienstr. 85/86, Berlin SW. [O.M.]
- Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris. [E. M.]
- Dumeke, O., Assist. a. chem. Univers.-Laborat., Vorderrossgarten 39, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Dumreicher, Dr. Oscar, Frhr. von, Bauernmarkt 8, Wien I. [O.M.]
- Duncklenberg, R., adr. J. C. Duncklenberg, Elberfeld. [O.M.]
- Dunn, J. T., High School for Boys, Gates head-on-Tyne. [O.M.]
- Dunstan, Wyndham R., 17 Bloomsbury Square, London WC. [O.M.]
- Durand, Prof. Emil, Rue de la Statue 42, Jumet (Belgien). [A.M.]
- Dürre, Dr. M., Fabrikbesitzer, Sudenburg-Magdeburg. [O.M.]
- Dutt, U. K., 70 Portsdown Road, Maida Vale, London W. [O.M.]
- Duval, Jean, Cours des Bastions 16, Genf. [O.M.]
- Duvillier, Prof. Dr. E., Alger, Ecole des Sciences. [O.M.]
- Dyckerhoff, Dr. K., Chem. Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co., Hochfeld-Duisburg. [O.M.]
- Ebell, Dr. P., Weinstr. 21, Hannover. [O.M.]
- Eberhard, Arwed, Prochoroff'sche Manufactur, 3 Berge, Moskau. [O.M.]
- Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld. [O.M.]
- Ebert, Dr. Gustav, Grindelallee 122, Hamburg. [O.M.]
- Ebert, Herm., cand. chem., kl. Fleischergasse 14, Leipzig. [O.M.]
- Ebert, Dr. P., Gotha. [O.M.]
- Ebert, Dr. Robert, Schlesiensstr. 13/14, Berlin SO. [O.M.]
- Eberwein, A., Beyenburg b. Barmen. [O.M.]

- Ebrard, Dr. Rud.,** Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
Ebstein, Professor Dr. W., Göttingen. [O.M.]
Eckert, W., cand. chem., Albertstr. 8, Freiburg i. B. [O.M.]
Eckhardt, Franz, Rambergstr. 1 II 1., München. [A.M.]
Edler, Emil, stud. phil., Rostock in Mecklenburg. [O.M.]
Edler, Robert, stud. chem., Werderstr. 18, Karlsruhe. [A.M.]
Edlich, Rich., Chemiker b. J. E. Devrient, Zwickau. [O.M.]
Egli, Walter, Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
Ehestädt, Paul, Gypsstr. 30 I, Berlin C. [O.M.]
Ehrensberger, Emil, Hermannshütte b. Neuwied a. Rh. [O.M.]
Ehrhard, Dr. W., Röderbergweg 154, Frankfurt a. M. [O.M.]
Ehrlich, Dr. Alb., Actien-Zuckerfabrik, Badersleben. [O.M.]
Ehrlich, Dr. L., Glauchau. [O.M.]
Eickemeyer, Dr. Carl, Wilhelmstr., Giessen. [O.M.]
Einhorn, Dr. Alfr., Arcisstr. 1 I, München. [O.M.]
Eisenberg, Dr. James, Opernring 19, Wien. [O.M.]
Eisenlohr, H., Apotheker, Schopfheim b. Wiesenthal. [O.M.]
Eitel, H., Assist. a. Laborat. f. angew. Chemie, Erlangen. [O.M.]
Eitner, Wilh., Director, Stumpergasse 7, Wien IV. [O.M.]
Ekman, G., Adr.: Carnegie & Co., Gothenburg. [O.M.]
Ekstrand, Dr. A. G., Docent an der Universität, Upsala. [O.M.]
Elb, Max, Chemische Fabrik, Dresden. [O.M.]
Elbers, Dr. Ch., Adr.: Hrn. Stad. chem. Alfred Elbers in Erlangen.
 [O.M.]
Elbs, Dr. K., Friedrichstr. 2, Freiburg i. B. [O.M.]
Elion, H., Nieuve Rye 19, Leyden. [O.M.]
Elsaesser, Dr. Emil, Adr.: Hr. Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
Elsbach, Dr. Leo, Carlstr. 16, Berlin NW. [O.M.]
Elsinghorst, Dr. Gerhard, Bocholt. [O.M.]
Eltzbacher, Fr., Coblenzerstr. 44, Bonn. [O.M.]
Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht. [O.M.]
Emde, Dr. B., Apotheker, Opladen, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
Emden, Rob., Mittelstr. 51 II, Berlin. [A.M.]
Emmerling, Dr. A., Prof., Dammstr. 54, Kiel. [O.M.]
Emmerling, Dr. Oscar, Paradiesstr. 1, Breslau. [O.M.]
Emmert, August, Dominikanerplatz 4, Würzburg. [O.M.]
Endemann, Dr. Herrn., 33 Nassau Str., New-York. [O.M.]
Endler, Aug., Chem., Kattundruckerei, Hilden b. Düsseldorf. [A.M.]
Engelbrecht, Dr. A., Chemiker, Hammerbrookstr. 9, Hamburg. [O.M.]
Engelhardt, Ernst, Weissenburg a/Sand. [A.M.]
Engelhardt, Heinr., Altmarkt 17, Cassel. [O.M.]
Engelhorn, Dr. Friedr., Mannheim, A I 3. [O.M.]
Engelmann, Franz, Phys.-chem. Labor. d. Univers., Leipzig. [A.M.]
Engler, Dr. C., Prof. a. Polyt., Wörthstr. 4, Karlsruhe i. B. [O.M.]

- Ennes, C., Alter Kornmarkt 16, Strassburg i. E. [A.M.]
- Epstein, Willh., Phys.-chem. Labor. d. Univers., Leipzig. [A.M.]
- Erba, Dr. Ulisse, 25 Via Solferino, Mailand. [O.M.]
- Erbslöh, C. Hugo, Wasserstr. 10, Düsseldorf. [O.M.]
- Erdmann, Dr. C. G., Beeideter Gerichts- u. Handelschemiker, Altona. [O.M.]
- Erdmann, Dr. E. O., Prof., Gross-Lichterfelde bei Berlin. [O.M.]
- Erdmann, Dr. Ernst, Schlesischestr. 46 I, Berlin SO. [O.M.]
- Erdmann, Dr. Hugo, Assist. a. chem. Labor., Halle a/S. [A.M.]
- Erdmann, Dr. J., Flottbeckerstr. 94, Ottensen. [O.M.]
- Erhardt, F., Magister der Pharmacie, Chem. Institut d. Universität, Prag. [O.M.]
- Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Sternstr. 31, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Ernst, Alfred, Adr.: Bindschedler, Busch & Co., Basel. [A.M.]
- Erréra, Dr. Léo, 6 Rue Royale, Brüssel. [L.M.]
- Ertl, Ludwig, Chemiker, Firma: F. M. Hämmerle, Dornbirn (Vorarlberg). [O.M.]
- Esenbeck, Ed., Kgl. Reallehrer, Kitzingen. [O.M.]
- Estacio, Emilio, Pharmaceut, No. 121 Rua Direita da Esperança, Lissabon (Portugal). [A.M.]
- Etard, Dr. A., 49 Boulevard Voltaire, Paris. [O.M.]
- Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III. [O.M.]
- Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch. [O.M.]
- Eugster, W., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester. [O.M.]
- Evans, C. S., Clifton Heights, Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Eykman, Prof. J. F., Shyakujo Mekuroboshi Ichome, Tokio, Japan. [O.M.]
- Eyner'n, Fritz von, Chem. Institut d. Univers., Strassburg. [A.M.]
- Fabian, Director Dr. C., Duisburg. [O.M.]
- Fabiny, Professor Dr. Rud., Klausenburg, Siebenbürgen. [O.M.]
- Fahlberg, Const. Ph. D., c. o. Harrison Bros. & Co., Chemical Works, Philadelphia, U. S. A. [O.M.]
- Falck, Dr. F. A., Professor, Brunswiekerstr. 11, Kiel. [O.M.]
- Fasolt, Dr. H., Saalfeld i. Th. [O.M.]
- Fauconnier, Adrien, 41 Rue Jacob, Paris. [L.M.]
- Faust, Dr. Aug., Kranachstr. 6, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Fehling, Prof. Dr. H. von, Geh. Hofrath, Stuttgart. [O.M.]
- Fehrmann, Albert, Betriebschemiker, Atzendorferstr. 9^a, Stassfurt. [O.M.]
- Feist, Franz, Züricherstr. 4, Strassburg i. E. [A.M.]
- Feist, Paul, Chem. Institut, Strassburg. [A.M.]
- Feldmann, Dr. A., Dechanatstr. 1^b, Bremen. [O.M.]
- Felmayer, Victor, Kettenhofer Druckfabrik, Schwechat b. Wien. [O.M.]

- Ferguson, John, Prof., University, Glasgow. [L.M.]
 Ferko, Paul, Adr.: Mad. Gros, Plainpalais Chemin Vignier II, Genf. [O.M.]
 Fernbach, Aug., 54 Rue Labruyère, Paris. [O.M.]
 Feuerlein, Dr. Carl, Mine zu Buchweiler, Unter-Elsass. [O.M.]
 Fèvre, Dr. Albert, Usine Billaut à Billancourt, près Paris. [O.M.]
 Fikentscher, Dr. Frdr., Action-Gesellschaft für Anilinfabrikation, V. d. Schles. Thore, Berlin SO. [O.M.]
 Fileti, Prof. Dr. Michele, Universität, Via di Po 16, Turin. [O.M.]
 Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua. [O.M.]
 Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg). [O.M.]
 Finkener, Dr. R., Prof. a. d. Bergakad., Königin-Augustastr. 8 II., Berlin W. [O.M.]
 Finzelberg, Director H., Chaussestr. 36/37, Berlin N. [O.M.]
 Fischer, Dr. Bernhard, Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
 Fischer, Prof. Dr. Emil, Erlangen. [O.M.]
 Fischer, Dr. Eugen, Farbwerke in Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover. [O.M.]
 Fischer, Fr., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Nied b. Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Georg, Chemiker, Königshütte. [O.M.]
 Fischer, Heinrich, Chemiker, Weyringergasse 24, Wien IV. [O.M.]
 Fischer, Max, Oberlehrer am K. Lyceum, Strassburg i. E. [O.M.]
 Fischer, Max, Hauptstr. 88, Wien III. [O.M.]
 Fischer, Dr. O., Privatdocent, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Fischesser, Alfr., Lutterbach b. Mülhausen i. E. [O.M.]
 Fischli, Dr. H., Diessenhofen. [O.M.]
 Fisher, W. W., 2 Park Crescent, Oxford. [O.M.]
 Fittica, Dr. F., Privatdocent, Marburg i. H. [O.M.]
 Fittig, Dr. R., Prof., Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
 Fitz, Dr. Alb., Bruderhofgasse 6, Strassburg i. E. [O.M.]
 Flachet, Léon, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Flammant, Aug., 77 Rue de Maubeuge, Paris. [A.M.]
 Flawitzky, F., Docent d. Chemie a. d. Univ., Kasan. [O.M.]
 Fleck, Hugo, Teplitz, Böhmen. [O.M.]
 Fleischer, Dr. R., Privat-Docent, Erlangen. [O.M.]
 Fleitmann, Dr. Theodor, Iserlohn. [O.M.]
 Fleitmann, Theodor, Iserlohn. [A.M.]
 Flemming, Dr. Hugo, Kalk. [O.M.]
 Flessa, Rud., Kirchgasse 18 III, Zürich. [A.M.]
 Fletcher, Jos., Sandymount Castle, Dublin. [O.M.]
 Flight, Dr. W., British Museum, Cromwell Road, South Kensington, London SW. [O.M.]
 Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg i. E. [O.M.]
 Fontaines, O. de, 34 Rue de la Montagne St. Geneviève, Paris. [O.M.]

- Foote, Herbert C., 37 Arlington Court, Cleveland, Ohio. [O.M.]
 Forrer, Dr. C., Chemiker, Saline, Dieuze. [O.M.]
 Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand. [O.M.]
 Forster, Dr. Arthur, Reichsstr. 28, Plauen i. Voigtl. [O.M.]
 Forster, Dr. J., Prof., Nicolaus Witsenkade No. 8, Amsterdam. [O.M.]
 Förster, Dr. K., Niederfähra b. Cölln (Elbe). [O.M.]
 Förster, P., Chem., Zuckerfabrik Schwittersdorf b. Beesenstedt. [O.M.]
 Fossek, Dr. Wilh., Chem. Laborat., Währingerstr., Wien IX. [O.M.]
 Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Rapenburg 104, Leiden, Niederlande. [O.M.]
 Frank, Dr. A., Leibnitzstr. 80, Charlottenburg. [O.M.]
 Frank, Dr. E., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate (England). [E.M.]
 Frankland, Dr. Percy F., Royal College of Chemistry, South Kensington Museum, London SW. [O.M.]
 Franksen, Aug., Mittlere Kirchgasse, Silberschild, Zürich. [A.M.]
 Fraude, Dr. Georg, Schiffbauerdamm 17, Berlin NW. [O.M.]
 Freese, Oberlehrer Dr. C., Gewerbeschule, Brieg, Reg.-Bez. Breslau. [O.M.]
 Frentzel, Dr. Johannes, Anhaltstr. 6, Berlin SW. [O.M.]
 Frerichs, Dr. Fr., c. o. G. Mallinckrodt & Co., St. Louis, U. S. A. [O.M.]
 Frerichs, Prof. Dr. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 4, Berlin NW. [O.M.]
 Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden. [O.M.]
 Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden. [E.M.]
 Fresenius, Dr. Th. Wilh., Chem. Laborat., Wiesbaden. [O.M.]
 Freund, Dr. A., Prof., Lemberg, St. Georgsplatz [O.M.]
 Freund, Martin, Zimmerstr. 10, Berlin SW. [A.M.]
 Frey, Dr. J. H., Firma: Frey & Sening, Marienstr. 14^b, Leipzig. [O.M.]
 Freydl, Julian, Assist. a. d. Marine-Akademie, Fiume. [O.M.]
 Freytag, Dr. Bruno, Erkner b. Berlin. [O.M.]
 Friederici, Dr. Theod., Spandau. [O.M.]
 Friedheim, Dr. C., Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Emil, Rudolphsplatz I., Wien I. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160, Berlin W. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Louis, Apothekenbes., Stralauer Str. 47, Berlin C. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Paul, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Friedländer, Prof. Dr. S., Matthiasstr. 94, Breslau. [O.M.]
 Friedolsheim, Adolf, Seelosgasse 14, Strassburg i. E. [A.M.]
 Friedrich, Joh., Kgl. Reallehrer, Neumarkt (Oberpfalz). [O.M.]
 Friedrich, Dr. R., Adr.: Dittler & Co., Griesheim a. Rh. [O.M.]

- Friese, Dr. Georg, Dr. Schuchardt's Fabrik, Görlitz. [O.M.]
 Fris, Goesta, pr. Adr. Hylm & Co., Stockholm. [O.M.]
 Frische, Dr. Paul Frdr., Chem. Fabrik »Einergraben«, Barmen.
 [O.M.]
 Friswell, Richard J., 10 Clapton Square, London E. [O.M.]
 Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig. [O.M.]
 Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a./M. [L.M.]
 Fröhlich, Emanuel, Chem. Univ.-Laborat., Berlin NW. [O.M.]
 Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 87, Berlin N. [O.M.]
 Fronmüller, Dr. C., Friedberger Anlage 8 II, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Frost, Bruno, Chem. Inst. d. Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
 Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris. [O.M.]
 Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
 Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol). [O.M.]
 Fuchs, Dr. Friedr., St. Johann 44, Basel. [O.M.]
 Fuchs, Ulrich, Oerlikon-Zürich (Schweiz). [A.M.]
 Fues, E., Stud. phil., Georgenstr. 29 III, Berlin NW. [A.M.]
 Full, Camill, Lehrer a. d. Kreisrealschule, Würzburg. [O.M.]
 Fürst, Ed., Adr.: Chem. Fabrik von Wm. Brosche & Eisenberg, Prag.
 [O.M.]
 Fürth, Dr. Hugo, Strakonitz (Böhmen). [O.M.]
 Fuss, C., Cand. chem., Albertstr. 30, Freiburg i. B. [O.M.]
 Gabba, Dr. Luigi, Prof. d. Chemie, Piazza Cavour 4, Mailand. [O.M.]
 Gabriel, Dr. S., Priv.-Doc. a. d. Univ., Linienstr. 127 I, Berlin N.
 Gaehltgens, Dr. Carl, Prof., Neue Anlage C. 26, Giessen. [O.M.]
 Gaess, Dr. Franz, Adr.: Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
 Gall, Heinr., chez A. R. Pechiney, Salindres, France. [O.M.]
 Gallik, Geza von, Apotheker, Kaschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
 Gallinek, A., Cand. phil., Tauentzienstr. 86, Breslau. [A.M.]
 Gans, Dr. L., Frankfurt a. M. [O.M.]
 Gantter, Dr. Fr., Neckarstr. 44 III, Stuttgart. [O.M.]
 Gardner, John, 3 Hanover Street, London W. [O.M.]
 Garzarolli Edler von Thurnlackh, Dr. Carl, Hälbärthgasse 5,
 Graz. [O.M.]
 Gastell, Otto, Rue Pradier No. 7, Genève. [O.M.]
 Gastiger, Victor, Dornach. [A.M.]
 Gattermann, Ludwig, Lange Geismarstr. 37, Göttingen. [A.M.]
 Gauhe, Dr. Fr., Adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf a. d. Sieg. [O.M.]
 Gebhard, Dr. F., Strontianfabrik, Rosslau a. E. [O.M.]
 Gebhard, Willibald, cand. rer. nat., Brunnenstr. 65 II, Berlin N.
 [O.M.]
 Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden. [O.M.]
 Geiger, Karl, Apotheker, Baja, Com. Bács (Ungarn). [A.M.]
 Geigy, Rudolf, Lab. d. Acad. d. Wissenschaften, München. [A.M.]

- Geilinger-Ziegler, Joh. C., Winterthur, Schweiz. [O.M.]
 Geisler, Dr. Carl, Wilkau bei Canth, Schlesien. [O.M.]
 Geissmann, Célestin, Dornach. [A.M.]
 Geitel, Adolf, Westhafen B 161, Gouda in Holland. [A.M.]
 Geith, R., Adr.: J. R. Geith, Coburg. [A.M.]
 Genth, F. A. jr., Philadelphia, Univ. of Pennsylvania. [L.M.]
 Genz, Dr. B., Köpniekerstr. 142 II., Berlin SO. [O.M.]
 Genzken, Ulrich, Laborat. d. techn. Hochschule, Aachen. [A.M.]
 Georgievics, Georg von, Strohgasse 1, Wien III. [O.M.]
 Gerber, Dr. A., postlagernd Thun (Schweiz). [O.M.]
 Gerdeissen, Ferd., Chem. Labor. d. techn. Hochschule, München.
 [A.M.]
 Gerichten, Dr. E. von, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,
 Höchst a. M. [O.M.]
 Gerke, Dr. K., Schilderstr. 56, Goslar a. H. [O.M.]
 Gerland, Dr. B. W., c. o. F. Steiner & Co., Church near Accrington,
 Lancashire. [O.M.]
 Gerlich, Dr. Gust., Schöningen. [O.M.]
 German, Dr. Ludw., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,
 Höchst a/M. [O.M.]
 Geromont, Fr., Chemiker, Winkel. [O.M.]
 Gerr, Dr. Julius, Chemiker, Heufeld, Oberbaiern. [O.M.]
 Gerresheim, H., Riehl b. Cöln. [O.M.]
 Geuther, Dr. Anton, Professor, Universität Jena. [O.M.]
 Geyger, Dr. A., Michaelkirchplatz 23, Berlin SO. [O.M.]
 Giacosa, Prof. Dr. Pietro, Via San Donato 57, Turin. [O.M.]
 Giannetti, Carlo, Prof., R. Università, Siena. [O.M.]
 Gibbs, Professor Dr. Wolcott, Chem. Laborat. of Harvard College,
 Cambridge, Mass., U. S. A. [E.M.]
 Giessler, Prof. Dr. H., Canustadt. [O.M.]
 Giglioli, Prof. Italo, R. Scuola Superiore d'Agricoltura, Portici. [A.M.]
 Gilbert, Dr. H., Ritterstr. 121, Hamburg. [O.M.]
 Gilm, Prof. Dr. Hugo von, Wiener-Neustadt, Nieder-Oesterr. [O.M.]
 Gilmer, Dr. L., Director, Mannheim, Z. P. 1, No. 16. [O.M.]
 Gintl, Dr. Wilh., Prof. am deutschen Polytechnicum, Prag. [O.M.]
 Girard, Ch., Labor. chim. de la Préf. de Police, Paris. [L.M.]
 Girtanner, C. Ferd., Färberei, Greifensee, Canton Zürich. [O.M.]
 Glaser, Dr. C., Bad Anilin- u. Sodafabr., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Glatzel, Dr. Eman., Lehrer a. d. Ober-Realschule, Breslau. [O.M.]
 Gleichmann, L., Derenburg, Kr. Halberstadt. [O.M.]
 Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy.
 [O.M.]
 Gnehm, Dr. Rob., Prof., Adr.: Bindschedler, Busch & Co., Basel.
 [O.M.]

- Gocht, C., Chemiker, Ebersbach i/Sachsen. [O.M.]
 Goebel, Dr. Hugo, Garzweiler, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
 Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien.
 [O.M.]
 Göhring, C. F., München, Kanalstr. 20. [A.M.]
 Gohring, Dr. Theod., Adr.: Ad. Wünsche, Bergedorferstr. 7/2,
 Hamburg. [A.M.]
 Goës, Bruno, Chemiker, Soldin, Regbz. Frankfurt a. O. [O.M.]
 Goldberg, Dr. Alwin, Technische Staatslehranstalten, Chemnitz i. S.
 [O.M.]
 Goldenberg, Dr. H., Winkel a. Rh. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. A., Königstr. 359, Elberfeld. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. Carl, Reichenbergerstr. 8, Berlin SO. [O.M.]
 Goldschmidt, Emil, Broglieplatz 3, Strassburg i. E. [A.M.]
 Goldschmidt, Dr. Heinr., Chem. Lab. d. Polytechn., Zürich. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91., Berlin SW. [O.M.]
 Goldschmiedt, Dr. Guido, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
 Gonsiorowski, Kasimir, Villenquartier Enge, Zürich. [A.M.]
 Gooch, Dr. F. A., Newport, R. J., U. S. A., N. T., Survey. [O.M.]
 Göpner, C., Director der rhein. Dynamitfabrik, Opladen, Rheinprov.
 [O.M.]
 Goppelsröder, Dr. F., Prof., Mülhausen i. Els. [O.M.]
 Gossmann, Jul., Charlottenstr. 77, Berlin SW. [O.M.]
 Gotendorf, A., Claus's Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Göttig, Dr. Christian, Lichterfelde b. Berlin. [O.M.]
 Gottstein, Dr. Leo, Gartenstr. 10, Breslau. [O.M.]
 Gradmann, Dr. Arnold, Adr. Heer & Co., Thalweil b. Zürich. [O.M.]
 Graebe, Dr. C., Prof., École de chimie, Genf. [O.M.]
 Graeff, Dr. Franz, Chem. Univ.-Laborat., Freiburg i. Br. [O.M.]
 Graf, Emil, Redacteur, Leitmeritz (Böhmen). [O.M.]
 Graemer, Georg, Hebelstr. 25, Freiburg i. B. [O.M.]
 Graham, Charles, D. Sc. University College, London W. C. [L.M.]
 Graham, Christ. C., Adr.: Messrs. Blundell Spence & Co., Hull. [O.M.]
 Gramp, Friedr., Fabrikbesitzer, Bamberg. [O.M.]
 Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Leibnitzstr. 1, Hannover. [O.M.]
 Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry,
 11 Pemberton Gardens, Upper Holloway, London N. [O.M.]
 Greene, Dr. Wm. H., Central High School, Philadelphia, Pa. [O.M.]
 Gregory, J. F. Mc., Amherst in Mass., U. S. A. [O.M.]
 Greiff, Dr. Ph., Laborat. d. Academie, München. [O.M.]
 Grete, Dr. E. A., Vorstand d. agricult.-chem. Controllstation, Poly-
 technicum, Zürich. [O.M.]
 Grewingk, Edelhard, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Griesinger, Carl, Chem. Laborat., Erlangen. [A.M.]

- Griess, John P., F. R. S., Burton on Trent. [O.M.]
 Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern. [O.M.]
 Grimmer, Henry, Chemiker, Adr.: Herrau Baartz & Zoon, Bierbouwerij de Oranjeboom, Rotterdam. [O.M.]
 Gröger, Prof. Max, k. k. Staatsgewerbeschule, Brünn. [O.M.]
 Grodnitzky, Boris, Chem. Laborat. d. Polytechn., Karlsruhe [A.M.]
 Grodzki, M., Schlesiſchestr. 16/19, Berlin SO. [O.M.]
 Gros, Dr. Alfr., Buffalo, N. Y., 147 Chippewa Street. [O.M.]
 Groshans, J. A., Kanalweg 13, Scheveningen, près de la Haye, Hollande. [O.M.]
 Grosner, Carl, Robertgasse 2, Wien II. [A.M.]
 Grote, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig. [O.M.]
 Grote, Dr. L., Hildesheimerstr. 61, Hannover. [O.M.]
 Groth, Dr. P., Prof., Schwabinger Landstr. 13^e I, München. [O.M.]
 Grothmann, Dr. Rud., Quadrat VI No. 4, Ludwigshafen a/Rh. [A.M.]
 Groves, Ch. E., Upper Kennington Lane 80, London S. E. [L.M.]
 Grube, Dr. Ewald L., Anger 50 II, Frankenhausen. [O.M.]
 Grubenmann, Prof. Dr. U., Cantonschule, Frauenfeld, Canton Thurgau (Schweiz). [O.M.]
 Gruber, Dr. Max, Priv.-Doc., Med.-chem. Laborat. v. Prof. E. Ludwig, Spitalgasse, Wien IX. [O.M.]
 Gruenzweig, Dr. Carl, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Grüneberg, Dr. H., Holzmarkt 25a, Cöln a. Rh. [O.M.]
 Grünling, Dr. Friedr., Carlstr. 13 III, München. [O.M.]
 Gruny, F. H., Ecole de chimie à Genève. [A.M.]
 Guareschi, Prof. J., 18 via di Po, Turin. [O.M.]
 Guckelberger, Dr., Giessenhagen bei Grossalmerode. [O.M.]
 Gukassianz, Paul, Baku, Kaukasien, Russland. [O.M.]
 Gumpert, Franz, Baiersche Str. 139, Leipzig. [A.M.]
 Gundelach, Carl, 37 Rue de Paris, Asnières près Paris. [O.M.]
 Gundelach, Emil, 28 rue des Poissonnières, St. Denis-Paris. [O.M.]
 Günther, R., cand. chem., Hebelstr. 26, Freiburg i. B. [O.M.]
 Gürke, Dr. O., Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Güssefeld, Dr. O., An der Alster 13, Hamburg. [O.M.]
 Guthzeit, Dr. Max, Kgl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
 Gutknecht, Dr. H., Adr.: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Guye, P. A., 15 rue de l'Observatoire, Genf. [O.M.]
 Gyiketta, J., Adr.: Farbenfabrik von Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach. [O.M.]
 Haarhaus, Dr. A., Adr. G. B. Rossbach, Barmen. [O.M.]
 Haarhaus, Dr. W., Stearinfabrik, Elberfeld. [O.M.]
 Haarmann, Dr. W., Holzminden. [O.M.]
 Haarmann, Rud., Philippstr. 17, Berlin NW. [A.M.]

- Haas, Albert, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A. M.]
 Haas, Lambert, Adr. Manufactur C. Zündel, Moskau. [O. M.]
 Haas, Rob., Chemiker, Karlsruhe, Techn. Laboratorium. [O. M.]
 Haas, Prof. Dr. Th., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O. M.]
 Habel, Prof. Dr. Louis, Lewis College, Northfield, Vermont, U. S. A.
 [O. M.]
 Hubermann, Dr. J., Prof. d. techn. Hochschule, Brünn (Mähren). [O. M.]
 Haehl, Georg, Ruprechtsau, Strassburg i. E. [O. M.]
 Haen, Commerzienrath Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List vor Hannover.
 [O. M.]
 Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.
 [O. M.]
 Haffter, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz. [O. M.]
 Hagemann, John, 106 Bankstreet, Cincinnati, Ohio. [O. M.]
 Hagen, Dr. A., Steglitzerstr. 36, Berlin W. [O. M.]
 Hagen, D. von, Stud. chem., Chem. Inst., Marburg. [A. M.]
 Hagen, Dr. I. S., Stören (Norwegen). [O. M.]
 Hagenbach, Dr. H., Obermainstr. 71, Offenbach. [O. M.]
 Hahn, Dr. Eduard, Petersburger Seite, Alexandrow'scher Prosp. 2,
 Qu. 3, St. Petersburg. [O. M.]
 Haines, Reuben, Wayne Street, Germantown, Philadelphia, Pa.,
 U. S. A. [O. M.]
 Haitinger, Ludwig, 2. Chem. Univers.-Laborat., Wien IX. [O. M.]
 Halberstadt, Dr. Wilh., Ass. am anorgan. Laborat. d. techn. Hoch-
 schule, Aachen. [A. M.]
 Hall, Prof. Dr. Lyman B., Haverford College, Montgomery County,
 Pa., U. S. A. [O. M.]
 Haller, Prof. Alb., Chef des trav. pratiques, École sup. de Pharm.,
 Nancy. [L. M.]
 Haller, Steph., Möckernstr. 65, Berlin SW. [A. M.]
 Hallock, Dr. Edw. J., 228 East 50. Street, New-York, U. S. A. [O. M.]
 Hamberger, Dr. Paul, Apothekenbes., Ohlau. [O. M.]
 Hamburger, Dr. Sgfr., St. Helens, 117 North Road, Lancashire. [O. M.]
 Hamel, Max, Polytechnikum, Dresden. [A. M.]
 Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala,
 [O. M.]
 Hammerschlag, Dr. W., Adr.: Farbenfabriken von F. Bayer & Co.,
 Elberfeld. [O. M.]
 Hammerschmidt, Franz, Turnerstr. 9^c III, Leipzig. [O. M.]
 Hanhart, Dr. Ulrich, pr. Adr. Hrn. Blumer & Jenny, Schwanden,
 Glarus. [O. M.]
 Hänlein, Friedr., Apotheke zum Stern, Fürth b. Nürnberg. [O. M.]
 Hanofsky, Karl, Assistent a. d. K. K. techn. Hochschule, Brünn
 i. Mähren. [A. M.]

- Hanriot, Dr. Maur., Prof. agrégé, 5 Rue St. Benoit, Paris. [O.M.]
- Hantzsch, Dr. Arthr. Rud., Zeitzerstr. 39 I, Leipzig. [O.M.]
- Harcourt, A. Vernon, Prof., F. R. S., Christchurch College, Oxford.
[L.M.]
- Harmsen, Dr. W., Waldhof bei Mannheim, Anilin- u. Farbenfabrik.
[O.M.]
- Harnack, Prof. Dr. Erich, Charlottenstr. 2 II, Halle a. S. [O.M.]
- Harpe, Charles de la, Chemieschule, Mülhausen i. Els. [O.M.]
- Harrow, Dr. George H., The Laboratory, Messrs. Allsopp & Sons,
Barton on Trent (England). [O.M.]
- Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pennsylvania U. S. A. [O.M.]
- Hartmann, Dr. Fritz, Chem. Fabrik, Hannover. [O.M.]
- Hartmann, Dr. Oscar, Pavia. [O.M.]
- Hartshorn, George J., Taunton, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Hartwig, Dr. Ernst C., Zug, Schweiz. [O.M.]
- Hartwig, Dr. F. C., Landwehrstr. 19, Darmstadt. [O.M.]
- Harz, Kurt, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Hasenclever, R., General-Director, Aachen. [O.M.]
- Hasse, Dr. Georg, Saarau in Schlesien. [O.M.]
- Hasselt, Dr. A. van, Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Assen (Holland).
[O.M.]
- Hassenkamp, Apotheker Ernst, Chem. Laborat. d. Polytechnikums,
Karlsruhe. [A.M.]
- Hassenkamp, Dr. Hugo, Gustavstr. 3, Elberfeld. [O.M.]
- Hatschek, Alexander, Oberstrass 274, Zürich. [O.M.]
- Hatton, Frank, Royal College of Chemistry, South Kensington Mu-
seum, London SW. [O.M.]
- Hauchecorne, W., Bergrath, Invalidenstr. 42/47, Berlin N. [L.M.]
- Hauff, Julius, Feuerbach b. Stuttgart. [O.M.]
- Hauff, Leopold, Luisenstr. 44a II, München. [A.M.]
- Haupt, Gustav, Physik. chem. Laborat. d. Univ., Leipzig. [A.M.]
- Hausmann, Dr. Oscar, Josefstr. 22, Zürich, Aussersihl. [O.M.]
- Hauser, Carl, Chemiker, Schützengraben 31, Basel (Schweiz). [O.M.]
- Hauser, Dr. Th., Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Häussermann, Dr. Carl, Chem. Fabrik Griesheim, Frankfurt a. M.
[O.M.]
- Haussknecht, Dr. O., Oberlehrer a. d. Kgl. Gewerbeschule, Gleiwitz.
[O.M.]
- Hausmann, Dr. Wilh., Adr. C. & B. Ginsburg, Zawiercie, Polen.
[O.M.]
- Hebebrand, Dr. A., Chem. Institut, Marburg i. H. [O.M.]
- Hechinger, Joseph, Niederbergheim b. Colmar, Elsass. [O.M.]
- Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg. [O.M.]
- Heckmann, Dr. Jakob, Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]

- Heer, Jacques, Oberstrass Mühlehalde, Zürich. [A.M.]
 Hefelmann, Rudolf, Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [A.M.]
 Hegel, Sigm., Loschgestr. 15, Erlangen. [A.M.]
 Hehner, Alb., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Heiden, Prof. Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz.
 [O.M.]
 Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16,
 Breslau. [O.M.]
 Heim, Dr. Rudolf, Kleinbasler Gesellschaftshaus, Basel. [O.M.]
 Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock i. M. [O.M.]
 Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur,
 Meissen. [O.M.]
 Helbing, Dr. Carl, Theatiner Str. 34, München. [O.M.]
 Held, C. Richd., Sophienstr. 13, Heidelberg. [A.M.]
 Hell, Dr. C., Prof., Kepplerstr. 17 II., Stuttgart. [O.M.]
 Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6, Berlin N. [O.M.]
 Hellon, Dr. R., Seascale via Carnforth, England. [L.M.]
 Helms, Dr. A. Sidney, Adr.: Dr. A. Sandow, Hamburg. [O.M.]
 Hemilian, Dr. W., Professor a. chem. Laborat. d. Univers., Warschau.
 [O.M.]
 Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg. [O.M.]
 Hempel, Prof. Dr. Walther, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
 Henius, Dr. M., c. o. Wahl brothers, 238 Raudolphstreet, Chicago.
 [O.M.]
 Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag. [O.M.]
 Henking, Dr. Ernst, Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha. [O.M.]
 Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen. [O.M.]
 Henninger, Arth., Prof. agrégé à la Faculté de médecine à Paris.
 [L.M.]
 Henriques, Dr. Robert, Steinheimerstr. 14, Offenbach a. M. [O.M.]
 Henry, Professor L., Löwen (Belgien). [O.M.]
 Henseling, C., Claus' Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Hensgen, Dr. Carl, Univers.-Labor., Oude Vest 19, Leiden. [O.M.]
 Hensolt, Dr. Ludw., Popelau b. Rybnik. [O.M.]
 Hentschel, Dr. W., Albrechtstr. 22 III, Dresden. [O.M.]
 Henzold, Otto, Am Weiher 1, Poppelsdorf b. Bonn. [A.M.]
 Hepp, Dr. E., Bismarckstrasse, Offenbach. [O.M.]
 Herbst, E., Assistent a. Grossh. chem.-techn. Prüfungsversuchsamt,
 Kaiserstr. 117, Carlsruhe in Baden. [O.M.]
 Herff, Dr. Balduin v., Agricultural Department, Raleigh, N. C.; U. S. A.
 [O.M.]
 Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen. [O.M.]
 Hermanns, Otto, 644 Marshall Street, Philadelphia, Pa. [O.M.]

- Hermes, Prof. Ferd., Blyenbeck bei Afferden (via Venlo), Holland.
[O.M.]
- Herold, Dr. Fr., Chem. Fabrik, List vor Hannover. [O.M.]
- Herrick, William, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Herrmann, Alb., Chem. Lab. d. Univers., Zürich. [O.M.]
- Herrmann, Dr. Felix, Ludwigstr. 5 III, Würzburg. [O.M.]
- Hertter, Dr. Erwin, Johannisstr. 3, Berlin N. [O.M.]
- Hertkorn, Zweibrückenstr. 1 III, München. [A.M.]
- Hertlein, Ferdinand von, Bes. d. Adlerapotheke in Würzburg. [O.M.]
- Herzberg, Dr. Martin, Polytechnicum, München. [O.M.]
- Herzfeld, Dr. Alex., Frobenstr. 35, Berlin N. [A.M.]
- Herzfeld, Dr. Herm., Adr. K. Cehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Herzig, Dr. Joseph, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
- Herzog, Dr. Ewald, Barmen, Wupperfeld. [O.M.]
- Hesekiel, Ad., Markthallen 1e, Berlin NW. [A.M.]
- Hesemann, Dr. F., Actiengesellsch. f. Anilinfabrikation, v. d. Schles.
Thore, Berlin SO. [O.M.]
- Hess, Dr. Ad., Oil Works, Armley Road, Leeds, England. [O.M.]
- Hess, Dr. Christ., Blumenstr. 12, Crefeld. [O.M.]
- Hess, Otto, Westliche Stadtmauergasse 19 I., Erlangen. [O.M.]
- Hesse, Aug., Laborat. d. Polytechn., Dresden. [A.M.]
- Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart. [O.M.]
- Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D. [O.M.]
- Heuer, E., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden. [O.M.]
- Heumann, Prof. Dr. Carl, Hottingen, Freie Strasse, Zürich. [O.M.]
- Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer a. d. Realschule, Freising, Oberbayern. [O.M.]
- Heyden, Dr. Friedr. v., Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden.
[O.M.]
- Heydenreich, Emil, Chemiker, Eitorf. [O.M.]
- Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg. [O.M.]
- Hidegh, Prof. Dr. K., Lyceum, Arad, Ungarn. [O.M.]
- Hieber, Fr., Claus' Laborat., Freiburg i. Br. [A.M.]
- Higgin, James, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester. [O.M.]
- Hildebrand, A., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover. [O.M.]
- Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen. [O.M.]
- Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück. [O.M.]
- Hill, Prof. Hy. B., Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge,
Mass., U. S. A. [O.M.]
- Hillebrand, Dr. W. F., P. O. Box 2836, Denver, Colorado, U. S. A.
[O.M.]
- Hills, Walter, 225 Oxford Str., London W. [O.M.]
- Himmelman, Dr. P., Schwanenstr. 26, Elberfeld. [O.M.]
- Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik,
Moskau. [O.M.]

- Hinsberg, Dr., Bruckerstr. 10, Erlangen. [A.M.]
 Hinteregger, Franz, Sara-Assling (Oberkrain). [O.M.]
 Hintz, Dr. E. J., Kapellenstr. 24, Wiesbaden. [O.M.]
 Hintzmann, Dr. E., Oberlehrer, Remscheid. [O.M.]
 Hirsch, Dr. Rob., Ehrenfeld b. Köln, Venloerstr. 52 I. [O.M.]
 Hittorf, Professor Dr. W., Münster i. W. [O.M.]
 Hjelt, Prof. Dr. Ed., Univ.-Labor., Helsingfors. [O.M.]
 Hobrecker, F., Hamm i. Westf. [O.M.]
 Hochreutiner, G., Aux Charmettes, Lausanne. [O.M.]
 Hochstetter, H., No. 6-5, Mannheim. [O.M.]
 Hodges, J. F. W., Queens College, Belfast. [O.M.]
 Hodgkinson, Prof. Dr. V. R., Chem. Laborat., South Kensington
 Museum, London SW. [O.M.]
 Hoedt, Dr. G., Oberlehrer, Crefeld. [O.M.]
 Hoermann, Dr. G., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Hoermann, Dr. J., Hofapotheke, Am Lustgarten 1a, Berlin C. [O.M.]
 Hoermann, Dr. J. von, Blaufarbenwerk, Marienberg b. Bensheim
 (Hessen). [O.M.]
 Hoermann, Dr. O., Am Lustgarten 1a., Berlin C. [O.M.]
 Hoff, Prof. Dr. J. H. van t', Stadsouderskade 73, Amsterdam. [O.M.]
 Hoffmann, Dr. A., Adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Hoffmann, Dr. Carl, (Hofmann'sche Stearinfabrik) Algersdorf b. Graz.
 [O.M.]
 Hoffmann, Dr. Leo, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,
 Höchst a. M. [O.M.]
 Hoffmann, Dr. O., Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M.
 [O.M.]
 Hoffmann, Dr. M., Director, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
 Hoffmann, Dr. Philipp, Chem. Fabrik Oos b. Baden-Baden. [O.M.]
 Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg b. Bensheim. [O.M.]
 Hoffmann, Richard, Neues Univers.-Laborat., Kiel. [A.M.]
 Hoffmeister, Dr. W., Insterburg. [O.M.]
 Hofmann, Albert, Chemiker, Cöln, Hohestr. 111*. [O.M.]
 Hofmann, Prof. Dr. A. W., Geh. Reg.-Rath, Dorotheenstrasse 10,
 Berlin NW. [L.M.]
 Hofmann, Prof. Dr. K. B., Adr. Univers.-Buchhandl., Sporgasse 11,
 Graz. [O.M.]
 Hofmann, Dr. P. W., Director d. Chem. Fabr., vorm. Hofmann & Schöten-
 sack, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium,
 Karls-gasse 48, Prag. [O.M.]
 Hollemann, A. F., Pension Sutton, Anlage, Heidelberg. [A.M.]
 Holliday, Robert, Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons,
 Huddersfield. [O.M.]

- Hollrung, Dr. Max, Versuchsstation, Halle a. S. [O.M.]
 Holman, Dr. George M., Fitchbury, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Holtmeyer, Dr. A., Melle. [O.M.]
 Holtz, J. F., Director, Ahorn-Allee 18/22, Westend, Charlottenburg.
 [O.M.]
 Hölzer, Dr. Alb., Maschmühlenweg 18, Göttingen. [O.M.]
 Homolka, Benno, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Hoogewerff, Dr. S., 18 Korteraerstraat, Rotterdam. [O.M.]
 Hoppe-Seyler, Prof. Dr. F., St. Thomasgasse 1, Strassburg i. Els.
 [O.M.]
 Horadam, Jos., Director der Ultramarinfabrik, Gerresheimer Str.,
 Düsseldorf. [O.M.]
 Horbaczewski, Prof. Dr. Joh., Königliche Weinberge, Purkyns-
 Platz 116, Prag. [O.M.]
 Hornemann, Apotheker Dr. H., Waisenhaus-Apotheke, Halle a. S.
 [O.M.]
 Horstmann, Dr. August, Professor, Heidelberg. [O.M.]
 Hösch, Friedr. A., Fabrikant, Barmen. [O.M.]
 Hoster, Dr. Franz, Zürich. [O.M.]
 Howard, Wm. C., Adr. Hotel Pfeifer, Marburg i. H. [O.M.]
 Howe, Dr. A. B., Sheffield Laboratory, New Haven, Conn., U. S. A.
 [O.M.]
 Howe, Prof. Dr. J. Lewis, Central University, Richmond, Kentucky,
 U. S. A. [O.M.]
 Howitz, H., Bertholdstr. 20, Freiburg i. B. [A.M.]
 Hübener, Dr. Th., Flensburg. [O.M.]
 Huber, Hans, Prof. a. d. Staats-Oberrealschule, Bielitz. [A.M.]
 Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Promenadenstr. 1 I,
 Leipzig. [O.M.]
 Hübner, Prof. Dr. H., Universität, Göttingen. [O.M.]
 Hüfner, Prof. Dr. C. G., Schloss-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
 Hufschmidt, Fritz, b. Prof. Claassen, Aachen. [O.M.]
 Huggenberg, Dr. Carl, chem. analyt. Laborat., Chemnitz. [O.M.]
 Hughes, Thomas, Church Cottage, Lower Gornal, Staffordshire,
 England. [O.M.]
 Hülsberg, G., Apotheker, Firma Just & Hülsberg, Stralsund.
 [O.M.]
 Hulwa, Dr. Franz, Tauenzienstr. 82, Breslau. [O.M.]
 Humbert, Aug., Chemiker, Hebelstr. 85, Basel. [O.M.]
 Hummel, J. J., Yorkshire College, Leeds, England. [O.M.]
 Humpidge, Prof. Dr. T. S., University College of Wales, Aberyst-
 with (Wales). [O.M.]
 Hunaeus, Dr. P., Director, Humboldtstr. 25 II, Hannover. [O.M.]
 Hundhausen, Dr. Joh., Stärkefabrik, Hamm i. Westf. [O.M.]

- Hunnius, Dr. Herm., Elzig i. Anhalt. [O.M.]
 Huppert, Dr. H., Prof. d. med. Chemie, Salmgasse 3, Prag. [O.M.]
 Hussy, Hans, Chemiker, Luvino, Lago maggiore. [O.M.]
 Huth, Dr. Theodor, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M.
 [O.M.]
 Icely, Alexander, Chemiker, Basel. [O.M.]
 Ihle, Prof. Dr. Rud., Polytechnicum, Darmstadt. [O.M.]
 Ihlée, Dr. Ernst, Director d. Zuckerfabrik, Frankenstein in Schlesien.
 [O.M.]
 Ilinski, M., Chem. Laborat. d. Akademie, Münster i. W. [O.M.]
 Ingermann, D., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Zalt-Bommel,
 Holland. [O.M.]
 Jackson, Prof. C. Loring, c. o. Baring Brothers & Co., London.
 [L.M.]
 Jackson, Oscar R., Chester, Pennsylvania, U. S. A. [O.M.]
 Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171, Berlin N. [O.M.]
 Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
 [O.M.]
 Jacobsen, Prof. Dr. Oscar, Rostock i. M. [O.M.]
 Jacobson, Dr. Paul, Matthäikirch-Str. 6 II, Berlin W. [O.M.]
 Jacoby, Otto, Mittelstr. 9/10, Berlin NW. [A.M.]
 Jacoby, Richard, Polytechn., Dresden. [A.M.]
 Jaeger, Carl, Zacheila b. Cölln a. Elbe. [O.M.]
 Jaeger, Dr. C., Adr.: K. Oehler in Offenbach a. M. [O.M.]
 Jaeger, Dr. Emil B., Adr. Carl Jäger, Barmen. [O.M.]
 Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen. [O.M.]
 Jaeger, Julius, Hohestr. 30, Leipzig. [O.M.]
 Jaffé, Dr. B., Kurfürstenstr. 129, Berlin W. [O.M.]
 Jaffé, Prof. Dr. Max, Theaterstr. 1, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Jaffé, Dr. Martin, Berlinerstr. No. 19, Posen. [O.M.]
 Jahn, Dr. H., Landesgerichtsstrasse 11, Wien VIII. [O.M.]
 Jahns, E., Apotheker, Göttingen. [O.M.]
 Jais, Jos., Heufeld (Bayern). [O.M.]
 James, Dr. John W., Aymer House, Bristol Road, Weston-super-Mare.
 [O.M.]
 Jancke, J., Apotheker, Königl. Charité, Berlin NW. [O.M.]
 Janeček, Prof. Dr. Gust., Univers.-Laborat., Agram. [O.M.]
 Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen. [O.M.]
 Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen. [O.M.]
 Janny, Dr. Alois, Farbwerk Dittler & Co., Griesheim a. M. [O.M.]
 Janovsky, Dr. J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg
 in Böhmen. [O.M.]
 Japp, Prof. Dr. Francis R., Normal School of Science, South Kensington,
 London SW. [O.M.]

- Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 2, Budapest IV. [O.M.]
- Jawein, Ludw., Chem. Laborat. d. technol. Instituts, St. Petersburg.
[O.M.]
- Jayne, Dr. Harry W., 931 North Broad Street, Philadelphia, U. S. A.
[L.M.]
- Jeftanowitsch, Dr. W., Adr.: E. A. Wargunin, Schlüsselburger
Chaussée, St. Petersburg. [O.M.]
- Jehn, Dr. Carl, Apotheker, Geseke. [O.M.]
- Jenny, Ad., Chemiker, Ennenda, Glarus, Schweiz. [O.M.]
- Jenssen, Dr. Fr., Brennerstr. 5 p., Hamburg. [O.M.]
- Jeserich, Dr. Paul, Klosterstr. 49, Berlin C. [O.M.]
- Jesurun, J. A., Brombachergasse 35, Würzburg. [A.M.]
- Jewett, Prof. F. F., Oberlin, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Jobelmann, C. E., Apotheker, Berne. [O.M.]
- Jobst, Geh. Hofrath Dr. Jul. v., Stuttgart. [L.M.]
- Johnson, D. D., Fort Columbus, Gov. Island, New-York, City.
[O.M.]
- Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm. [O.M.]
- Jones, Edward, Univers.-Laborat., Würzburg. [A.M.]
- Jones, Henry Chapman, Chemical Laboratories, South Kensington
London SW. [O.M.]
- Jørgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen. [O.M.]
- Jorissen, Dr. Armand, Rue sur la Fontaine 108, Lüttich. [A.M.]
- Jourdan, Dr. Friedrich, Chem. Laborat. v. Prof. Fischer, Erlangen.
[O.M.]
- Jowanowitsch, Karlst. 42 I, Berlin NW. [A.M.]
- Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U. S. A.
[O.M.]
- Jung, C., Apotheker, Kirchhain (Reg.-Bez. Cassel). [O.M.]
- Jung, Otto, Univers.-Labor., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [A.M.]
- Junker, Dr. Paul, Gymnasiallehrer in Rendsburg. [O.M.]
- Jürgensen, Dr. Rolof, Fabrik Köpsen, Hohenmölsen, Prov. Sachsen
[O.M.]
- Just, Dr. Feodor, Chem. Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Jutz, Dr. Georg W., Genève, Ecole de Chimie. [O.M.]
- Juvalta, Dr. N., Adr.: Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
- Kachel, Dr. E., Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
- Kachler, Dr. J., Chem. Univers.-Laborat., Wasagasse 9, Wien IX.
[O.M.]
- Kahlbaum, A. W., Commerzienrath, Schlesischestr. 16/19, Berlin SO.
[O.M.]
- Kahlbaum, Georg W. A., Basel (Schweiz), Steinenvorstadt 4 II.
[O.M.]

- Kahn, Myrtil, Thal 11 III, München. [O.M.]
Kalckhoff, Dr. F. A., Georgenstr. 33, Berlin NW. [O.M.]
Kallab, Ferd. V., Färberei-Chemiker, Offenbach a. M. [O.M.]
Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Bibrich. [O.M.]
Kalmann, Prof. W., Lehrer a. d. K. K. Staatsgewerbeschule in Bielitz (Oesterr. Schlesien). [O.M.]
Kamenski, Dr. Iwan, Marosseika-Str., Haus Eremejew, Moskau. [L.M.]
Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg. [O.M.]
Kappeler, C., Chemiker, Plattenstr. 30, Fluntern b. Zürich. [O.M.]
Kasinski, Dr. Faustin, Chem. Labor. d. Prof. Mendelejeff, St. Petersburg. [A.M.]
Kast, Dr. Herm., Kaiserstr. 106, Karlsruhe i. B. [O.M.]
Kauder, Ernst, Univers.-Laborat., Leipzig. [A.M.]
Kauffmann, Dr. Georg, Tannhausen b. Wüstegiersdorf, Pr. Schlesien. [A.M.]
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquensfelde bei Moabit. [O.M.]
Kayser, Edwin C., Chemiker, Red Jacket, Postoffice, Buffalo, N. Y. [O.M.]
Kayser, Erwin, Buchstr. 1, Göttingen. [A.M.]
Kebler, E. A., 349 W. 4th Str., Cincinnati, Ohio. [O.M.]
Kees, Alfred, Markthallen C, Berlin NW. [A.M.]
Keferstein, C., Kaufmann, Potsdamerstr. 62, Berlin W. [O.M.]
Kehlstadt, Dr. Albert, Theerproducten-Fabrik, Erkner. [O.M.]
Keil, Dr. A., Markt 16, Leipzig. [O.M.]
Keiser, E. H., Johns Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A. [A.M.]
Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ., Bonn. [O.M.]
Kelbe, Dr. W., Privatdocent am Polytechnikum, Beiertheimer Allee 4, Karlsruhe. [O.M.]
Keller, Dr. Eduard, Seidengasse 14, Zürich (Schweiz). [O.M.]
Keller, Harry F., 257 North 6th Street, Philadelphia, U. S. A. [O.M.]
Keller, Paul, Univers.-Laborat., Leipzig. [A.M.]
Kellermann, Dr. Chr., Lehrer d. Chemie a. d. Realschule zu Wunsiedel (Fichtelgeb.). [O.M.]
Kellner, Dr. W., Chem. Department, Royal Arsenal, Woolwich (England). [O.M.]
Kemp, W. J., J. C. S., A. D. C., Chemiker, Copyhold House, Red Hill, Surrey (England). [A.M.]
Kempe, B., Russ.-Amerik. Gummimanufactur, St. Petersburg. [O.M.]
Kemperdick, Dr. Joh., Gerberau 46, Freiburg i. B. [O.M.]
Kempf, Dr. Th., Fennstr. 11/12, Berlin N. [O.M.]

- Kerez, Conrad, Villa Fröhner, Tübingen. [A.M.]
 Kerl, Dr. B., Prof. a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43, Berlin W.
 [O.M.]
 Kern, Dr. Alfred, Adr.: Bindschedler, Busch & Co., Basel, Schweiz.
 [O.M.]
 Kerstan, Georg, Assist. am Polytechnikum, Dresden. [O.M.]
 Kertesz, Adolf, Mannheim, U. 8. 12. [A.M.]
 Kessler, Dr. F., Adolph-Allee 37, Wiesbaden. [O.M.]
 Keussler, Ed. v., Magister, Polytechnicum, Riga. [O.M.]
 Kidd, Charles E., Lime Hay, Farnworth, Widnes, Lancashire. [O.M.]
 Kienlen, Paul, Directeur, Usine de prod. chim., Ribécourt (Oise).
 [O.M.]
 Kiliani, Dr. H., Kgl. Industrieschule, München. [O.M.]
 Kilpatrick, William S., 4 Annfield Place, Glasgow. [O.M.]
 Kimich, Dr. C., Gutsbesitzer, Deidesheim i. Rheinpfalz. [O.M.]
 Kinch, Prof. Edw., Royal Agricultural College, Cirencester, England.
 [L.M.]
 Kind, Dr. Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia). [L.M.]
 Kinkel, F., Assist., Kgl. Techn. Hochschule, München. [O.M.]
 Kinnicutt, Prof. L. P., Worcester Institute of Technology, Worcester,
 Mass., U.S. A. [O.M.]
 Kircher, Georg, stud. chem., Ecole de chimie, Genève. [O.M.]
 Kirchhoff, Dr. G., Professor u. Geh. Reg.-Rath, Kurfürstendamm 4,
 Berlin W. [E.M.]
 Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Wahn b. Cöln. [O.M.]
 Kissel, J., Assistent am chem. Univers.-Laborat., Kiew. [A.M.]
 Kissling, Dr. Rich., Humboldtstr. 130, Bremen. [O.M.]
 Kjeldahl, J., Vorsteher d. Carlsberg-Laborat., Copenhagen. [O.M.]
 Klar, Theobald, Stud. chem., Chem. Inst., Strassburg i. E. [A.M.]
 Klaye, Dr. Albert, Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
 Kleemann, Dr. Samuel, Techn. Hochschule, Klosterstr. 36, Berlin C.
 [O.M.]
 Kleemann, Wilh., Labor. d. Polytechn., Karlsruhe. [A.M.]
 Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Nieder-Ingelheim a. Rh. [O.M.]
 Klein, Dr. Otto, Adr.: Hrn. C. F. Böhlinger, Chininfabrik, Waldhof
 b. Mannheim. [O.M.]
 Kleinschmidt, Dr. Fritz, Anilinfabrik, Rummelsburg bei Berlin.
 [O.M.]
 Klein von Wisenberg, Wilh., Baron, Praterstr. 42, Wien. [O.M.]
 Klemm, Karl, stud. chem., Karthause 9 $\frac{1}{2}$ II, Würzburg. [O.M.]
 Klepl, Dr. Arth., Rathhausstr. 9, Biebrich a. Rh. [O.M.]
 Klien, Dr. G., Dirigent d. landw. Versuchsstation, Königsberg i. Pr.
 [O.M.]
 Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa. [O.M.]

- Klingel, Julius, Dachauerstr. 13 II r., München. [O.M.]
 Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Institut, Bonn. [O.M.]
 Klinkhardt, Dr. A., Hannover, Kleine Wallstr. 1. [O.M.]
 Klippel, Dr. C., Römischer Kaiser, Mainz. [O.M.]
 Klobukowsky, Dr. W. P., Glashüttendirector, Adr.: H. H. Kijewski,
 Scholtze & Co., Warschau. [O.M.]
 Kloss, Dr. E., Oberlehrer, Auguststr. 15, Bernburg. [O.M.]
 Klotz, Carl, Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen. [A.M.]
 Klusemann, O., Chemiker, Voitzberg, Steiermark. [O.M.]
 Knapp, Prof. Friedrich, Hofrath, Braunschweig. [O.M.]
 Knapp, Dr. H. von, Adr.: K. Oehler, Anilinfabrik, Offenbach a. M.
 [O.M.]
 Knecht, Dr. Edmund, Technological College, Bradford (England).
 [O.M.]
 Knecht, Dr. W., Succursale de la Bad. Anilin- et Sodafabrik, Neu-
 ville a/Saône, Dep. Rhône. [O.M.]
 Knietsch, Dr. Rud., Petersgasse 26, Basel. [O.M.]
 Knöfler, O., Chemiker, Zuckerfabrik, Biendorf bei Cöthen. [A.M.]
 Knoop, Gerh., Mesdemoiselles Benner, Cour de St. Jean, Mül-
 hausen i. E. [O.M.]
 Knop, Professor Dr. W., Leipzig. [O.M.]
 Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover. [O.M.]
 Knorr, A. E., Department of Agriculture, Washington, D. C., U. S. A.
 [O.M.]
 Knorr, Dr. Ludw., Chem. Laborat., Erlangen. [O.M.]
 Knorre, Alfred, Kgl. Wachskerzenfabrik, Amsterdam. [O.M.]
 Knorre, Dr. G. von, Elisabethufer 52, Berlin SO. [A.M.]
 Knublauch, Dr., Venloerstr. 29 I, Ehrenfeld. [O.M.]
 Knyrim, Max, Brandenburgstr. 54, Berlin S. [O.M.]
 Kobek, Hans, Kalkscheunenstr. 3 I, Berlin N. [A.M.]
 Koblukoff, Iwan, Chem. Laboratorium der Universität, Moskau.
 [O.M.]
 Koch, Dr. J. J., 57 Boulevard du 4 Sept., Boulogne s/Seine. [O.M.]
 Koch, Dr. Richard, Wehlitz b. Schkeuditz (Prov. Sachsen). [O.M.]
 Kochs, W., Dr. med., Adr.: Herm. Otto von Wittgenstein, Mittel-
 strasse 27, Cöln. [O.M.]
 Koechlin, Jos., Chimiste, Adr.: A. Poirrier, St. Denis-Paris. [O.M.]
 Koehler, Dr. Carl, Adr. Dr. W. Haarmann, Holzminden a. W. [O.M.]
 Koehler, Hugo, Winkelmannstr. 9 III, Dresden. [O.M.]
 Koellicker, Dr. A., Assistent am chem. Univers.-Labor., Poppels-
 dorf bei Bonn. [O.M.]
 Koenigsberger, Alfried, Apotheker, Lützower Ufer 2, Berlin W.
 [O.M.]
 Koerner, Dr. Georg, Karlstr. 27, München. [O.M.]

- Kögler, Emil, Hüttenchemiker, Aussig a. E. [O.M.]
 Köhler, Dr. Fr., The Schoellkopf Chemical Works, Buffalo, N. Y. [O.M.]
 Köhler, Dr. Hippolyt, Chem. Fabr. Dittler & Co., Höchst a. M. [O.M.]
 Köhler, P., Gewerbeschullehrer, Vorder-Rossgarten 64, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg. [O.M.]
 Kohlstock, Hans, Labor. d. Polytechn., Dresden. [O.M.]
 Kohn, Otto, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Komnenos, Dr. Telemachos, Athen, Griechenland. [O.M.]
 König, Dr. Carl, Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 König, Carl, Grosse Renngasse 3, Strassburg i. E. [A.M.]
 König, Dr. Fr., Dir. d. Kgl. Versuchs-Station, Asti, Piemont. [O.M.]
 König, Hans, Traubengasse 11, Würzburg. [O.M.]
 König, Professor Dr. J., Dir. d. agricultur-chem. Vers.-Stat., Münster. [O.M.]
 König, Max, Adr.: Hrn. Dr. Lindt, Aarau i. d. Schweiz. [A.M.]
 König, Wilh., Laborat. d. Polytechn., Dresden. [A.M.]
 Konigel-Weisberg, J., Techn. Chemiker, Rübenzuckerfabrik, Zbrucz, Station der Südwestbahn Woloczyst. [O.M.]
 Königs, Director Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld. [O.M.]
 Königs, Dr. W., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
 Koninek, Dr. L. de, Professor, Universität, Lüttich. [O.M.]
 Konitz, Joseph Stan., Jusustrasse 12, Warschau. [O.M.]
 Konowalow, Dr. Demetrius, Univ.-Labor., St. Petersburg. [O.M.]
 Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau). [O.M.]
 Kopfer, Dr. Ferd., Rüdigheim b. Hanau. [O.M.]
 Kopp, Dr. Ad., Chimiste, Maison Durand & Huguenin à St. Fous près Lyon (France). [O.M.]
 Kopp, Dr. H., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ., Heidelberg. [E.M.]
 Koppe, Dr. Paul, Chem. Fabrik (vorm. Hofmann & Schoetensack) Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Koppeschaar, Dr. W. F., Director der höheren Bürgerschule im Haag. [O.M.]
 Korn, Otto, Brauhausstr. 4 I, Berlin C. [A.M.]
 Kornauth, Carl, Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften, München. [A.M.]
 Kornfeld, Friedr., Associé d. Firma Feitis & Kornfeld, Langegasse, Prag. [A.M.]
 Körner, Moritz, Univers.-Laborat., Leipzig. [A.M.]
 Körner, Professor Dr. W., Mailand. [O.M.]
 Korschelt, O., Prof. d. Chemie a. d. med. Schule, Tokio. [L.M.]
 Kossel, Dr. Alb., Physiol. Inst., Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
 Köster, Wilh. jr., Mannheim L. 1. No. 2. [O.M.]

- Köthe, Gust., Mühlhausen, Thüringen. [O.M.]
 Kraaz, Dr. Rich., Cölbigk b. Ilberstedt (Anhalt). [O.M.]
 Kraemer, Dr. G., Hallesches Ufer 21, Berlin SW. [O.M.]
 Krafft, Carl, cand. ph., »Naturen«, Christiania. [O.M.]
 Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel. [O.M.]
 Kraft, O., Fabrikdirector, Wassili Ostrow, Koschewennaya-Linie No. 35,
 Cattanfabrik Jacob Luetschy, St. Petersburg. [O.M.]
 Krakau, Alex., Lab. d. Akad. d. Wissensch., St. Petersburg. [O.M.]
 Krämer, Charles, Assist. a. chem. Lab. d. Akad., Lausanne. [O.M.]
 Kramer, Dr. Emil, Mockau-Leipzig. [O.M.]
 Kramer, Dr. Robert, Sandplatz 5, Strassburg. [A.M.]
 Kramer, Theod., Chem. Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Kramers, Dr. J. G., Wynstraat 17, Rotterdam. [O.M.]
 Kramps, Dr. J. M. A., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Meppel
 (Holland). [O.M.]
 Krause, Dr. A., Michaelkirchplatz 19, Berlin SO. [O.M.]
 Krause, Dr. G., Cöthen. [O.M.]
 Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co.,
 Jersey City, N. Jersey, U. S. A. [O.M.]
 Kraut, Dr. K., Professor, Welfenschloss, Hannover. [O.M.]
 Kreis, Hans, Oberstrass, Zürich. [O.M.]
 Kreiss, A., Ing. chim., Schiltigheim. [O.M.]
 Krell, Director G., Bruchhausen bei Hüsten. [O.M.]
 Kremer, Dr. A., Nippes b. Cöln. [O.M.]
 Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX. [O.M.]
 Kreuzler, Prof. Dr. U., Landw. Acad., Poppelsdorf-Bonn. [O.M.]
 Krieger, Dr. Jos., c. o. Matthiessen & Wiechers, P. O. Box 217,
 Jersey City, N. J., U. S. A. [O.M.]
 Krinos, Prof. Dr. G. A., Athen (Griechenland). [O.M.]
 Krockner, Professor Dr., Alexanderstr. 12, Breslau. [O.M.]
 Kronberg, Dr. H., Bellealliancestr. 4 IV 1, Berlin SW. [O.M.]
 Krukenberg, Dr. Friedrich, Hauger Ring 15, Würzburg. [O.M.]
 Krüger, Dr. Friedr., Fürstenberg a. O. [O.M.]
 Krüger, Dr. Otto, Director, Gossau, Canton St. Gallen. [O.M.]
 Krüger, Otto, Chemiker, Berlinerstr. 24, Barmen-Wupperfeld. [O.M.]
 Krüss, Dr. Gerhard, Landwehrstr. 31, München. [O.M.]
 Kruis, Karl, Priv.-Doc. a. böhm. Polyt., Karlsplatz 2, Prag. [O.M.]
 Krusemarck, Dr. Paul, Griesheim b. Frankfurt a. M. [A.M.]
 Krutwig, Dr. Jean, Rue des Augustins 6, Liège. [O.M.]
 Krzysica, Victor, Georgenstr. 45/46, Berlin NW. [O.M.]
 Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden. [O.M.]
 Kuchler, L., Adr. Kuchler & Buff, Chem. Fabrik, Crefeld. [O.M.]
 Kudysch, Simon, Adr.: Banquier Leon Aschkenary, Kiew. [A.M.]
 Kugler, Franz, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule, München. [O.M.]

- Kuhara, Dr. Mitsuru, c. o. Department of Science University of Tokio, Tokio, Japan. [O.M.]
- Kuhlberg, Dr. A., Alte Gasfabrik, Obwodnij Kanal, Petersburg. [O.M.]
- Kühn, Bernh., cand. chem., Grünauerstr. 8, Berlin SO. [O.M.]
- Kühne, Dr. W., Hofrath u. Professor, Univers., Heidelberg. [O.M.]
- Kulmiz, Dr. P. von, Conradswaldau b. Saarau. [O.M.]
- Kumpf, Dr. Georg, Schellingstr. 5 III, Stuttgart. [O.M.]
- Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 23., Berlin SW. [O.M.]
- Kunkel, Prof. Dr. Jos. Adam, Sandgasse 7, Würzburg. [O.M.]
- Kupferberg, Dr. Hugo, Theerfarbenfabrik v. Kalle & Co., Biebrich. [O.M.]
- Kurbatow, Apollo, Assist. a. technol. Inst. in St. Petersburg. [L.M.]
- Kurtz, Prof. Dr. K. M., Gymnasium, Ellwangen. [O.M.]
- Küsel, Wilhelm, Chemiker d. Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt. [O.M.]
- Kussmaul, Karl, Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Kuzel, Hans, Laborat. v. Prof. E. Fischer, Erlangen. [O.M.]
- Kyber, Arthur, Adr. Buchhandlung v. Al. Stieda, Riga. [O.M.]
- Kyll, Th., Chemiker, Paulstr. 21, Cöln a. Rh. [O.M.]
- Laar, Dr. Conrad, Physiol. Inst., Bonn. [O.M.]
- Labhardt, Emil, Frauenfeld, Thurgau-Schweiz. [O.M.]
- Labiche, Paul, 5 Hugueninstr., Mülhausen i. E. [O.M.]
- Lachowicz, Dr. Bronislas, Chem. Laborat, Lemberg. [A.M.]
- Lacoste, Dr. W., Ass. a. chem. Lab. d. Polytechn., Aachen. [O.M.]
- Lade, Dr. A., Apotheker, Wiesbaden. [O.M.]
- Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel. [O.M.]
- Lagermark, Prof. Dr. H., Universität, Charkow. [O.M.]
- Lahrmann, Dr. Otto, Gerberstr. 11, Altona. [O.M.]
- Laiblin, Dr. Richard, Lit. ZE 1 No. 19, Mannheim. [O.M.]
- Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris. [O.M.]
- Lampert, Friedr., Lindenastr. 20 I, Dresden. [A.M.]
- Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig. [O.M.]
- Landgrebe, Dr. Oscar, Lorettostr. 18, Düsseldorf. [O.M.]
- Landolt, Prof. Dr. H., Geh. Reg.-Rath, Hindersinstr. 2^c, Berlin NW. [O.M.]
- Landolt, Louis, Hottingen, Plattenstr. 13, Zürich. [A.M.]
- Landsberg, Dr. Ludwig, Frankfurterstr. 52, Offenbach a. M. [O.M.]
- Landsberg, Dr. Max, Rawitsch, Prov. Posen. [O.M.]
- Landshoff, Dr. Ludwig, Grünau b. Berlin. [O.M.]
- Lang, A., Chaussée de Mons 51, Brüssel. [A.M.]
- Lange, Dr. A., Belle Alliancestr. 60, Berlin SW. [O.M.]
- Lange, Dr. Heinr., Adr.: B. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
- Lange, Dr. Heinrich, Oberlehrer, Potsdamerstr. 86^b, Berlin W. [O.M.]
- Langenbeck, Carl, Gr. Frankfurterstr. 62 III, Berlin NO. [O.M.]

- Langer, Dr. Carl, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Langer, Prof. Dr. Theod., Schrauenplatz 5, Mödling b. Wien. [O.M.]
- Langguth, Friedr., Chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. E. [A.M.]
- Lantiez, A., 138 rue Lafayette, Paris. [A.M.]
- Laquai, Georg, Chemiker, Adr.: Laquai & Co., Molfetta (Italia). [O.M.]
- Laubenheimer, Professor Dr. A., Höchst a. M. [O.M.]
- Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel bei Rotterdam. [O.M.]
- Laun, W., Chem. Institut, Kiel. [A.M.]
- Lauterbach, Paul, Marschnerstr. 2, Leipzig. [O.M.]
- Lautsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg. [O.M.]
- Lawrance, H. A., 1 Bramshill Villas, Harlesden, London NW. [O.M.]
- Lawrie, Dr. A. D., 480 Shawmut Avenue, Boston, U. S. A. [O.M.]
- Lazarus, Maurice J., Laborat. der Akademie der Wissenschaften, München. [O.M.]
- Lea, Arthur S., Trinity College, Cambridge (England). [O.M.]
- Le Bel, J. A., Pechelbronn bei Sulz u. Wald, Nied.-Elsass. [L.M.]
- Lecco, Professor Dr. Marco T., Belgrad (Serbien). [O.M.]
- Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Lehmann, Arthur, Krausenstr. 73 III, Berlin W. [O.M.]
- Lehmann, Joh., Medicinal-Assessor, Rendsburg. [O.M.]
- Lehmann, Dr. Ludw., Adr.: Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Lehne, Dr. Adolf, B. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
- Leipen, R., Cand. phil., Chem. Lab. d. deutsch. Univers., Salmgasse, Prag. [O.M.]
- Lellmann, Dr. E., Uhlandsplatz 22, Tübingen. [O.M.]
- Lendecke, Victor, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Lenep, Dr. J. Roeters van, Apeldoorn (Holland). [O.M.]
- Lenssen, E., Chemiker, Rheydt. [O.M.]
- Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Friedenstr. 2, Münster i. W. [O.M.]
- Leonhard, L., Chemiker, Dynamit-Actiengesellsch., Hamburg. [O.M.]
- Leonhardt, A., Mühlheim in Hessen. [O.M.]
- Leonhardt, Georg, Präparator, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Lepsius, Dr. Bernh., Koselstrasse, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov. [O.M.]
- Lersner, Aug. von, Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
- Lermontoff, Frl. J., Dr. phil., Chem. Labor., Moskau. [O.M.]
- Leschhorn, Jakob, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]

- Letts, Prof. E. A., Chemical Laboratory, Queens College, Belfast.
[L.M.]
- Leube, Dr. G., Apotheker, Ulm. [O.M.]
- Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln. [O.M.]
- Leuckart, Dr. Rudolf, Kurze Geismarstr. 39, Göttingen. [O.M.]
- Leumann, Ch. J., Chem., Adr.: Messieurs Sclopis & Ducco, Turin,
(Italie). [O.M.]
- Leverkus, C. jr., Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkusen b. Cöln.
[O.M.]
- Leverkus, O., Princess Street 1 & 3, Leamington Place, Manchester.
[O.M.]
- Levi, Louis E., Spiegelgasse 4 I, Wiesbaden. [A.M.]
- Leyenstein, Iwan, 21 Minshullstreet, Manchester. [O.M.]
- Levy, Dr. Moritz, Bahrenstr. 33, Berlin W. [O.M.]
- Levy, Dr. S., Chem. Institut, Goethestr., Strassburg i. E. [O.M.]
- Lewkowitsch, Dr. J., Erkner. [O.M.]
- Lewy, Dr. Leo, Franzstr. 48, Ehrenfeld. [O.M.]
- Leymann, Dr. phil Hermann, Nassaukade 85, Amsterdam. [O.M.]
- Lichtenstein, Dr. Ludolf, Landwirthsch. Versuchsstation, Bernburg.
[O.M.]
- Lidoff, A., Adr.: A. Baranow, Türkischrothfärberei, St. Baranowo
u. d. Moskau-Jaroslauer Eisenbahn. [O.M.]
- Lieben, Dr. A., Prof. a. d. Univers., Wasagasse 9, Wien IX. [L.M.]
- Liebermann, Dr. C., Prof. a. d. techn. Hochschule u. a. d. Universität,
Matthäikirchstr. 29, Berlin W. [O.M.]
- Liebermann, Dr. Leo, Prof., Rottenbillergasse 23, Budapest. [O.M.]
- Liebermeister, Dr. E., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen). [O.M.]
- Liebig, M., Betriebs-Ingenieur, Letmathe bei Iserlohn. [O.M.]
- Liebmann, Dr. Adolf, 47 Moss Bank, Cheetham Hill near Manchester.
[O.M.]
- Liebmann, Ludwig, Züricherstr. 4, Strassburg i. E. [A.M.]
- Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Ahornallee, Westend-
Charlottenburg. [O.M.]
- Liechti, Prof. Dr. Louis, Marchettigasse 3, Wien VI. [O.M.]
- Liepmann, Dr. Henry, Nelson Wharf, Mill Wall, London E. [O.M.]
- Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wescenberg, Esthland.
[O.M.]
- Lifschütz, J., Veteranenstr. 4 part., Berlin N. [O.M.]
- Limpach, Dr. Leonhard, Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald. [O.M.]
- Lindbom, Dr. Carl G., Lector, Malmö. [O.M.]
- Lindemann, Dr. Ludw., Chem. Fabrik List vor Hannover. [O.M.]
- Lindenborn, Dr. Ad., Director, Z. 10, 11, Mannheim. [O.M.]
- Lindhorst, Dr. Rich., Lorentzer Platz 17, Nürnberg. [O.M.]

- Link, Dr. Gust., Friedrich-Wilhelmstr. 9, Mühlheim a. Rh. [O.M.]
 Link, Dr. Walther, Bergmannstr. 29/30, Berlin SW. [O.M.]
 Linke, Paul, Kiesberg 15, Elberfeld. [O.M.]
 Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., Salmgasse 4, Prag. [O.M.]
 Lint, Dr. J. de, Tiel, Nederland. [O.M.]
 Lintner, Dr. Carl, Invalidenstr. 105 II, Berlin N. [O.M.]
 Lipkowski, Stanislaus, Farbwerke Dittler & Co., Griesheim a. M.
 [O.M.]
 Lipp, Dr. And., Assist., Chem. Lab. d. Polytechn., München. [O.M.]
 Lippe, Dr. H. v. d., Chemiker, 4. Damm, Danzig. [A.M.]
 Lippert, Dr. Georg, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf.
 [O.M.]
 Lippmann, Dr. Ed., Prof., Wieden, Carlsgasse 9, Wien IV. [O.M.]
 Lippmann, Dr. Edmund O. v., Director der Zucker-Raffinerie von
 Franz Brockhoff in Duisburg. [O.M.]
 Lissenko, Konon, Prof. a. Berginstitut, St. Petersburg. [O.M.]
 List, Dr. E., Kgl. Kreisgewerbeschule, Würzburg. [O.M.]
 List, Dr. K., Oberlehrer a. d. Kreis-Schule, Hagen. [O.M.]
 Lobry de Bruyn, Dr. C. A., Rue Monge 69, Paris. [O.M.]
 Locher, Dr. Johann, Limmatquai 56, Zürich. [O.M.]
 Loé, Wilh., Barerstr. 33 III, München. [O.M.]
 Loew, Dr. Oscar, Carlstr. 29, München. [O.M.]
 Lohmann, Paul, Apotheker, Liniestr. 150, Berlin N. [O.M.]
 Lohse, Dr. E., Möckernstr. 69, Berlin SW. [O.M.]
 Loo, Henry van, Laborat. d. Academie d. Wissenschaften, München.
 [A.M.]
 Loos, Dr. D. de, Direct. d. höh. Bürgerschule, Leiden. [O.M.]
 Lorenz, Dr. Carl, Mühlenstr. 12, Rostock i. M. [O.M.]
 Lorenz-Liburnau, Dr. N. Ritter von, Linke Bahngasse 7, Wien III.
 [O.M.]
 Losanitsch, Sima M., Prof. a. d. Kgl. Hochschule, Belgrad. [O.M.]
 Lösekann, Gerhard, Cellerstr. 127, Hannover. [O.M.]
 Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig. [O.M.]
 Louis, Dr. A., 77 Stirland Gardens, Maida Vale, London W. [O.M.]
 Lourié, Gregor, Ingenieur-Chimiste, Rue Alfred Stevens 4, Paris.
 [O.M.]
 Love, Dr. Ed. G., Assist., School of Mines, Columbia College, New-
 York. [O.M.]
 Lovén, Joh. Martin, Ph. Dr., Assistent u. Docent a. d. Universität,
 Lund. [A.M.]
 Löwenhardt, Dr. Emil, Gymnasiallehrer, Markt 30, Merseburg.
 [O.M.]
 Löwenthal, Dr. R., Zimmerstr. 50, Berlin SW. [O.M.]

- Luboldt, Dr. R., Königstr. 1, Dresden-Neustadt. [O.M.]
 Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [L.M.]
 Luck, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]
 Lucke, W., Chemiker, Mülheim a. Rh. [O.M.]
 Luckenbach, Apotheker, Philippstr. 18 III, Berlin NW. [A.M.]
 Lüdeking, Charles, 311 Elm Street, St. Louis, U.S.A. [O.M.]
 Ludwig, Dr. E., Professor, Laboratorium f. angewandte med. Chemie,
 K. K. allgem. Krankenhaus, Wien IX. [O.M.]
 Ludwig, Dr. Robert, Colonnenstr. 19 I, Schöneberg b. Berlin. [O.M.]
 Lund, James, Mass. Institut of Technology, Boston, Mass., U. S. A.
 [A.M.]
 Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
 Lupp, Dr. Theod., Reichstr. 53, Düsseldorf. [O.M.]
 Lurati, Ernst, Rue Quai du Fossé 18, Mülhausen i. E. [O.M.]
 Lüscher, Gottl., Chem., Singel No. 7, Amsterdam. [O.M.]
 Lussy, Dr. Robert, Adr. Koechlin, Baumgartner & Cie., Lörrach in
 Baden. [O.M.]
 Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen. [O.M.]
 Lwoff, J., Remeslennajastr. 42, Odessa. [A.M.]
 Lwow, M., Assist., Univers.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]
 Maassen, Alb., Friedrichstr. 6, Bonn-Poppelsdorf. [A.M.]
 Mabery, Dr. C. F., Case School of applied Science, Cleveland, Ohio,
 U. S. A. [O.M.]
 Mac Farlane, James A., Fundicion di Aguilas, Prov. Murcia, Spanien.
 [O.M.]
 Mac Gowan, G., Chem. Laborat., Liebigstr., Leipzig. [O.M.]
 Machenhauer, Fr., Chemical Works, Reddish near Stockport. [O.M.]
 Mac Leod, Prof. Herbert, Royal Indian College, Ccopers Hill near
 Staines (England). [O.M.]
 Maehly, Jakob, Seevogelstr. 64, Basel. [O.M.]
 Maerker, Prof. Dr. M., Karlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]
 Mager, Ernst, Winnenden bei Stuttgart. [O.M.]
 Magnaghi, Dr. Pietro, Istituto chimico, via Panisperna, Roma.
 [O.M.]
 Mühlmann, Dr. B., Emden. [O.M.]
 Mahla, Dr. Frederick, 2441 Indiana Avenue, Chicago. [A.M.]
 Mahn, Edm., Chemiker d. Productenfabrik, Pommerensdorf b. Stettin.
 [O.M.]
 Mahn, Manuel, Adr.: K. Oebler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Mainzer, Dr. Karl, Werderstr. 45, Karlsruhe (Baden). [O.M.]
 Maisch, John M., Professor, 145 North 10th Str., Philadelphia Pa.
 [O.M.]
 Mallet, Prof. J. W., University of Texas, Austin, Texas, U. S. A.
 [O.M.]

- Maly, Dr. Rich., Prof., Techn. Hochschule, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Mandelin, K. F., Mag. pharm., Pharmac. Inst., Dorpat. [A.M.]
- Mandt, Dr. Max, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Mann, Carl, Mannsfeld, Postst. Bayenthal. [O.M.]
- Mann, Dr. Friedr., Adr.: Schoellkopf's Aniline and Chem. Works, Buffalo, N. Y. [O.M.]
- Mann, Dr. Wilh., 68 Rue St. Mandé, Montreuil s/Bois b. Paris. [O.M.]
- Marasse, Dr. S., Schönebergerstr. 16, Berlin W. [O.M.]
- Marburg, Rich., Chem. Institut. d. Univers., Strassburg i. E. [A.M.]
- Marck, Dr. W. von der, Hamm i. W. [O.M.]
- Margulies, Ludw., Chemiker d. Fabr. Karstnikoff, Taikowo, Gouv. Wladimir. [O.M.]
- Marignac, Professor Dr. C. von, Genf. [E.M.]
- Markel, Dr. K., c. o. Samuel Forster, Castel Road 8, Northwich, Cheshire, England. [O.M.]
- Markownikoff, Prof. Dr. W., Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]
- Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Gr. Reichenstr. 67, Hamburg. [O.M.]
- Marsden, Dr. R. Sydney, South Gate House, Eckington, near Chesterfield, Derbyshire (England). [O.M.]
- Marsh, Dr. Ch. W., Jerusalemstr. 44/45, Berlin SW. [O.M.]
- Martini, Alexander, Univ.-Laborat., Zürich. [O.M.]
- Martini, Clemens, Chemiker, Chemieschule, Augsburg. [A.M.]
- Martinoff, Dr. A., Zolotscheff, Gouv. Charkow. [O.M.]
- Martius, Dr. C. A., Vossstr. 8, Berlin W. [O.M.]
- Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart. [O.M.]
- Marx, Julius, Adr. J. Brönnner's Fabrik, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Marzell, J., Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Masin, J., k. k. böhmisches Polytechn., Prag. [A.M.]
- Masing, H., Fabrik Hueck, Wiborger Seite, St. Petersburg. [O.M.]
- Masson, Dr. J. Orme, 58 Great King Street, Edinburgh. [O.M.]
- Mastbaum, Dr. H., Zuckerraffinerie Fölsche & Co., Magdeburg. [O.M.]
- Mattauch, Jos., Saint-Aubin-Epinay pr. Rouen, Maison Stackler. [O.M.]
- Matthews, Dr. F. E., 46 Hildrop Road, London N. [O.M.]
- Mauthner, Dr. Julius, Hegelgasse 8, Wien I. [O.M.]
- Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris. [O.M.]
- Maxwell, Thom., c. o. James Young jr., Campbell Street, Govan near Glasgow. [L.M.]
- May, Dr. Franz L., Eschenheimer Landstr. 28-30, Frankfurt a. M. [O.M.]
- May, Dr. Oscar, Zuckerfabrik, Prenzlau. [O.M.]

- Mayer, Dr. Ad., Professor a. d. Rijkslandbouwschool, Wageningen (Holland). [O.M.]
- Mayer, Carl A., Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [L.M.]
- Medicus, Professor Dr. Ludwig, Würzburg. [O.M.]
- Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R. [O.M.]
- Meilly, Dr. Fr., Bäckerstr. 6, Görlitz. [O.M.]
- Meisinger, Emil, Karlstr. 5, Ehrenfeld. [O.M.]
- Meissel, Dr. E., Adjunct, Thierarzneiinstitut, Wien III. [O.M.]
- Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich. [O.M.]
- Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London WC. [L.M.]
- Melikoff, P., Neuruss. Universität, Odessa, Russland. [O.M.]
- Melms, Dr. F., Chemische Fabrik, v. d. Stralauer Thor 19, Berlin O. [O.M.]
- Mendelejeff, Prof. D., Universität, St. Petersburg. [L.M.]
- Mendelsohn, Dr. Benno, Realgymnasium, Posen. [O.M.]
- Mendus, Dr. Otto, Ziegelhausen b. Heidelberg. [O.M.]
- Menke, Albert E., Chem. Lab., Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Mennel, Dr. E., Windmühlenstr. 28, Leipzig. [O.M.]
- Menzio, Dr. A. G., Scuola super. d'Agricoltura, Mailand. [O.M.]
- Mensching, Dr. C., Frankfurter Anilinfarbentabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg. [O.M.]
- Merck, Dr. E. A., Darmstadt. [O.M.]
- Merck, Dr. L., Darmstadt. [O.M.]
- Merck, Wilh., Adr. E. Merck, Darmstadt. [O.M.]
- Mering, Dr. J. von, Privat-Dozent a. d. Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
- Merkin, Dr. Moses, Portland-Cementfabrik, Mannheim. [O.M.]
- Merling, Dr. G., Chem. Institut, Marburg i. H. [O.M.]
- Merrill, Dr. N. Fred., 15 Beckfordstreet, Salem, Mass. [O.M.]
- Mertens, Dr. K. H., Samarang, Java (Adr.: S. v. Duisburgh, Leiden). [O.M.]
- Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen. [O.M.]
- Merz, Henry, P. O. Box 216, Newark, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus-Platz 17, Zürich. [O.M.]
- Merz, Wilhelm, Chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Mesnil, Dr. A. du, Markt 6, Osnabrück. [O.M.]
- Messel, Dr. Rud., 36 Mark Lane, London E. [L.M.]
- Messerschmidt, Dr. A., Uhlenhorst, Hamburg. [O.M.]
- Metzger, Oscar, Chimiste, Manufacture de Danilowo, Moskau. [O.M.]
- Metzger, Siegm., Krausenstr. 17 II, Berlin SW. [O.M.]
- Metzges, Dr. Georg, Assistent, Schonungen b. Schweinfurt. [O.M.]

- Meulen, Dr. B. van der, Dir. d. höh. Bürgerschule, Winschoten (Holland). [O.M.]
- Meusel, Dr. E., Piastenstr. 3, Liegnitz. [L.M.]
- Meyer, Dr. Arthur, Feggasse 20, Strassburg i. Els. [O.M.]
- Meyer, Dr. Carl, B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Meyer, Dr. E., Brücken-Allee 39, Berlin NW. [O.M.]
- Meier, Dr. F., chez P. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]
- Meyer, Director Ferd., Cementfabrik »Germania«, Lehrte (Hannover). [O.M.]
- Meyer, Dr. Georg, Vilsen (Prov. Hannover). [O.M.]
- Meyer, Dr. Gust., Reisstärke-Fabrik, Salzuflen, Hamscamp. [O.M.]
- Meyer, Prof. Dr. Hans, Pharmakol. Institut, Dorpat, Livland. [O.M.]
- Meyer, Dr. H. A. J., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Groningen (Holland). [O.M.]
- Meyer, Heinr., Stadelhoferstr. 21, Zürich. [A.M.]
- Meyer, Dr. Heinr., Burgwallstr. 3, Rostock i. M. [O.M.]
- Meyer, Herm., Kgl. Real-Lehrer, Zweibrücken. [O.M.]
- Meyer, Dr. Karl, Uerdingen a. Rhein. [O.M.]
- Meyer, Prof. Dr. Lothar, Chem. Lab. d. Univ., Wilhelmstr. 9, Tübingen. [O.M.]
- Meyer, Dr. Paul J., Regentenstr. 5, Berlin W. [O.M.]
- Meyer, Peter, Reichenbergerstr. 1 III, Berlin SO. [A.M.]
- Meyer, Dr. Richard, Professor, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz. [O.M.]
- Meyer, Dr. Th., Chemiker, Neustr. C 36, Wetzlar. [O.M.]
- Meyer, Dr. V., Prof. a. Polytechnicum, Sonnenbühl, Fluntern, Zürich. [O.M.]
- Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland. [O.M.]
- Michael, Arthur, Tuft's College, College Hill, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Michael, Richard, Schletterstr. 11, Leipzig. [O.M.]
- Michaelis, Professor Dr. A., Aachen. [O.M.]
- Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. No. 80^a, Berlin W. [O.M.]
- Michel, Dr. Fr., Gartenfeldstr. 1, Mainz. [O.M.]
- Michler, Prof. Dr. W., Adr.: Consolado do Imperio da Alemanha, Rio de Janeiro (Brasil). [O.M.]
- Mieg, Edouard, 123 Boulevard Magenta in Paris. [A.M.]
- Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, bei der Kuhmühle 2, Hamburg. [O.M.]
- Miescher, Professor Dr. F., Leimenstr. 4, Basel. [O.M.]
- Miller, Dr. Alex. K., 8 Oppidans Road, Primrose Hill, London NW. [O.M.]
- Miller, N. H. J., 8 Oppidans Road, Primrose Hill, London NW. [O.M.]
- Miller, Oscar, Academiestr. 21, München. [A.M.]

- Miller, Oswald, Adr.: Prochorof'sche Manufactur, 3 Berge, Moskau.
[O.M.]
- Miller, Prof. Dr. Wilh. v., Nymphenburger Str. 66, München. [O.M.]
- Mitscherlich, Prof. Dr. A., Leopoldstr. No. 6, Freiburg i. B. [O.M.]
- Mitteis, Dr. E., Portland-Cement-Fabrik, Emmishofen (Schweiz).
[O.M.]
- Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]
- Moeller, Dr. Herm., Invalidenstr. 108 III, Berlin N. [O.M.]
- Möckel, Dr. Rich., Dreikönigenstr. 40, Crefeld. [O.M.]
- Möhlau, Dr. Rich., Org. Laborat. d. Polytechn. zu Dresden. [O.M.]
- Moldenhauer, Dr. A., Louisenstr. 10, Darmstadt. [O.M.]
- Moldenhauer, C., Gutleutstr. 215, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Mollins, Dr. J. de, Rue de la Gare, Croix près Lille. [O.M.]
- Momm, Th., Chem. Instit. d. Univers., Strassburg i. E. [A.M.]
- Monari, Dr. Adolfo, Via Po 18, Turin. [A.M.]
- Monblit, Dr. Boris, Ecke d. Trajerestr. u. Alexander-Prospect, Odessa.
[O.M.]
- Mond, Ludw., Winington Hall, Northwich, Chester, England. [L.M.]
- Monnet, Paul, Fabricant de couleurs d'aniline, La Plaine près Genève.
[O.M.]
- Monselise, Guilio, Prof., Via Aquello 3, Mantova. [A.M.]
- Moore, Dr. Gideon E., 69 Liberty-Street, New York. [O.M.]
- Moritz, Dr. E. R., F. R. S., Chancery Lane, London WC. [O.M.]
- Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh. [O.M.]
- Morgan, Thomas M., 22 Fairmead Road, Holloway, London N. [L.M.]
- Morley, H. Forster, University Hall, Gordon Square, London WC.
[L.M.]
- Morley, Dr. Edw. W., Prof. of Chemistry, P. O. Box 92, East Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Morris, Dr. George H., c. o. Worthington & Co., Burton on Trent.
[O.M.]
- Morris, Dr. James, Uddingston near Glasgow, Scotland. [O.M.]
- Morris, L. J., Broglieplatz 3, Strassburg i. E. [O.M.]
- Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md.
[O.M.]
- Morse, F. W., University of California, Berkeley, Alameda Co.,
U. S. A. [O.M.]
- Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Moser, Dr. Julius, Karl-Friedrichstr. 24, Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Moses, William E., Univers. of Tennessee, Knoxville, Tenn., U. S. A.
[A.M.]
- Mossig, Theodor, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Mösslinger, Carl, Fabrikdirector, Mülhausen (Elsass). [O.M.]

- Mottet, Frédéric, 17 Cours Gambetta, Lyon. [A.M.]
Motz, Stud. chem. Carl, Schulstr. 1, Cassel. [A.M.]
Mrozowski, J., Magister, Franziskanskastr. 14, Warschau. [O.M.]
Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum. [O.M.]
Muencke, Dr. R., Louisenstr. 58, Berlin NW. [O.M.]
Mühlhäuser, Dr. Otto, Griesheim b. Frankfurt a. M. [A.M.]
Muir, M. M., Pattison, Gonvilland, Cajus College, Cambridge, England. [O.M.]
Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 I., Berlin W. [O.M.]
Müller, Dr. Albert, Technolog. Institut der Univers., Berlin NW.
Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27, Berlin SO. [O.M.]
Müller, Dr. Albrecht, Cellulose-Fabrik Hertelsaue b. Buchthal i. d. Neumark. [O.M.]
Müller, Arthur, Apotheker, Querstr. 3 II, Leipzig. [O.M.]
Müller, Carl, A. Riebeck'sche Montanwerke, Webau b. Weissenfels. [O.M.]
Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8, Berlin W. [O.M.]
Müller, Erwin, Hohestr. 39, Duisburg. [O.M.]
Müller, Franz, Adr.: Dr. H. Geissler Nachf., Bonn. [O.M.]
Müller, Dr. Friedr., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
Müller, Dr. Friedr. C. G., Oberlehrer, Hauptstr. 34, Brandenburg a. H. [O.M.]
Müller, G., Chem. Fabrik, Winnenden bei Stuttgart. [O.M.]
Müller, Gustav, Liniestr. 94/95, Berlin N. [O.M.]
Müller, H., Chemiker, Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
Müller, Dr. H., Apotheker, Hersfeld. [O.M.]
Müller, Dr. F. H. Hans, Bornstedt-Neuglück b. Eisleben. [O.M.]
Müller, Dr. Hugo, F. R. S., 110 Bunhill Row, London EC. [L.M.]
Müller, Jos., Friedrichstr., Aschaffenburg. [O.M.]
Müller, Dr. Karl L., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
Müller, Dr. W. H. Max, Wolfswinkel bei Eberswalde Bahnhof, Prov. Brandenburg. [O.M.]
Müller, Dr. Oscar, Chem. Fabrik v. Marquardt, Bettenhausen b. Cassel. [O.M.]
Müller, Dr. med. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden. [O.M.]
Müller, Wilh., Assistent a. d. Forstacad., Münden (Hannover). [A.M.]
Münder, Dr. G., Chem. Fabrik v. Diedr. Buschmann, Braunschweig. [O.M.]
Munier, Dr. J., Chem. Fabrik, Oranienburg. [O.M.]
Munk, Dr. H., Professor, Matthäikirchstr. 4, Berlin W. [O.M.]
Munroe, Prof. Charles E., Naval Academy, Annapolis, Maryland, U. S. A. [O.M.]
Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn. [O.M.]

- Muralt, Ernst v., Univ.-Lab., Genf. [O.M.]
 Musculus, Dr. L., Hebelstr. 17, Freiburg i. B. [O.M.]
 Myers, Prof. John A., Agricultural College, Oktibbeha, Co., Miss.
 U. S. A. [O.M.]
 Mylius, A., Chemiker bei J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
 Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen. [O.M.]
 Mylius, Dr. Franz, Univers.-Laborat., Freiburg i. Br. [O.M.]
 Näf, Dr. Paul, c. o. British Alkali Works, Messrs. Sullivan & Co.,
 Widness (Lancashire), England. [O.M.]
 Nafzger, Dr. Friedr., Chemiker, Feuerbach-Stuttgart. [O.M.]
 Nagai, Dr. Nagajosi, Artilleriestr. 8, Berlin N. [O.M.]
 Nägeli, Ernst, Hirschengraben 64, Zürich. [O.M.]
 Nägeli, Dr. Walter, Mittersendling, München. [O.M.]
 Napier, A. S., Adr.: Mayer & Müller, Französische Strasse 38/39,
 Berlin W. [L.M.]
 Nasini, Dr. R., Istituto Chimico, Via Panisperna, Rom. [O.M.]
 Nasse, Prof. Dr. O., Rostock i. M. [O.M.]
 Natterer, Dr. Konrad, Kl. Stadtgutgasse 3, Wien II. [O.M.]
 Nauen, Dr. Otto, Amalienstr. 14, München. [O.M.]
 Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen. [O.M.]
 Nazaroff, Sergei, Café Federmann, Mülhausen i. E. [O.M.]
 Nemirowsky, Jacob, Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
 Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern. [O.M.]
 Nendtvich, Professor Dr. C. M., Taborstr. 6, Budapest I. [O.M.]
 Netti, Dr. Anton S., Chemnitz i. S. [O.M.]
 Neubert, Oscar, Assistent a. milchwirtschaftl. Institut, Proskau bei
 Oppeln. [O.M.]
 Neugebauer, Dr. Edmund L., Leszno 31, Warschau. [O.M.]
 Neuhaus, Alex., stud. chem., Louisenstr. 9, Berlin NW. [O.M.]
 Neumann, Georg, Residenzstr., Dresden-Blasewitz. [A.M.]
 Neumann, Dr. G., Klosterstr. 36, Berlin C. [A.M.]
 Neumeister, Dr. Rich., Währing, Gürtelstr. 65, Wien. [O.M.]
 Neville, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England.
 [L.M.]
 Newbury, Spencer B., Cornell University, Ithaka, N. Y., U. S. A.
 [O.M.]
 Newton, Will., School of Mines, South Kensington Museum, Lon-
 don SW. [A.M.]
 Neymann, Percy, 97 Maiden Lane, New York, City, U. S. A.
 [O.M.]
 Nichols, Professor Wm. R., Massachusetts Institute of Technology,
 Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Nicholson, Prof. H. H., University of Nebraska, Lincoln, Neb.,
 U. S. A. [A.M.]

- Nicol, W. W. J., M. A., F. R. S. E., Mason College, Birmingham.
[O.M.]
- Niederstadt, Dr. P., beeidigt. Handels-Chemiker, Alte Wandrahm 44,
Hamburg. [O.M.]
- Niemeyer, M., Steinweg 6, Marburg. [A.M.]
- Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Klein-Basel
(Schweiz). [O.M.]
- Niese, E.H., Adr.: Matthiessen & Wiechers, Jersey City, N.J., U.S.A.
[O.M.]
- Nietzki, Dr. R., Adr. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Nietzsche, Dr. Albr., Plauen i. V. [O.M.]
- Nilson, Dr. L. F., Professor, Universität, Upsala. [O.M.]
- Nitzsch, Hans, Wolmirstedt b. Magdeburg. [O.M.]
- Noack, Dr. Ernst, Anilinfarbenfabrik, Stuttgart. [O.M.]
- Noah, Ernst, Heuplatz 4, Strassburg i. E. [A.M.]
- Nolthenius, Dr. J. R., Heerengracht b. d. Lelligracht, Amsterdam.
[O.M.]
- Nöltzing, Director Dr. Emil, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [L.M.]
- North, W., B. A., 34 Bernard Street, Russelsquare, London WC.
[O.M.]
- Norton, Dr. Lewis M., Institute of Technology, Boston, Mass., U. S. A.
[O.M.]
- Norton, Dr. Sidney A., Professor Ohio State University, Columbus,
Ohio. [O.M.]
- Norton, Dr. T. H., Lockport, New York. [L.M.]
- Nourisson, Charles, Rue de Malagnon 1, Genf. [O.M.]
- Nourney, Otto, Chem. Fabrik, Barmen. [O.M.]
- Noyes, W. A., Professor of Chemistry, University of Tennessee,
Knoxville, Tenn., U. S. A. [O.M.]
- Nuys, Dr. Thom. C. van, Professor State University, Bloomington,
Monroe Co., Indiana, U. S. A. [O.M.]
- Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
[O.M.]
- Odernheimer, E., Chem. Laborat. v. Prof. V. Meyer, Zürich. [A.M.]
- Oeconomides, Dr. Spiridon, Piräus, Griechenland. [O.M.]
- Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Oeser, Dr. Adolph, Adr. Schles. Bleiweiss-Fabrik, Ohlau, Schlesien.
[O.M.]
- Oglialoro, Agostino, Prof. Dr., Neapel. [O.M.]
- Ohlgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh. [O.M.]
- Olshausen, Dr. O., Lützowstr. 44 I, Berlin W. [O.M.]
- Oppenheim, Dr. Franz, Lennéstr. 2, Berlin W. [O.M.]
- Oppermann, Dr. Julius, Adr.: J. F. Espenschied, Friedrichsfeld in
Baden. [O.M.]

- Oppler, Dr. Th., Doos bei Nürnberg. [O.M.]
 Opwyrda, R. J., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Nymwegen. [O.M.]
 Orloff, Peter, Chem. Univers.-Laborat., Moskau. [A.M.]
 Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmstr. 43, Berlin W. [O.M.]
 Orth, Dr. Heinrich, Schlegelstr. 8 III r., Berlin N. [O.M.]
 Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
 Ossikovszky, Dr. Josef, Prof. a. d. Univers., Klausenburg (Ungarn).
 [O.M.]
 Ost, Dr. Herm., Univers.-Laborat., Liebigstr. 29, Leipzig. [O.M.]
 Osten, Dr. Alfred, chem. Fabrik, Buckau, Magdeburg. [O.M.]
 Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag. [O.M.]
 Ostermayer, Dr. E., Bleichstr. 19, Wiesbaden. [O.M.]
 O'Sullivan, Cornelius Patrik, 140 Highstreet, Burton on Trent. [O.M.]
 d'Otreppe de Bouvette, Baron, Liège, Rue des Carmes 5. [O.M.]
 Ott, Ad., Assistent, Weihenstephan bei Freising. [O.M.]
 Ott, Ph., Chem. Inst., Strassburg i. E. [O.M.]
 Ottmann, J., Lehrer a. d. K. Realschule, Rothenburg a. T. (Bayern).
 [O.M.]
 Otto, Dr. R., Professor u. Medicinalrath, Braunschweig. [O.M.]
 Otto, Dr. W., i. Firma Metzner & Otto, Lindenau bei Leipzig. [O.M.]
 Oudemans, Dr. A. C., Professor a. Polytechnicum, Delft, Holland.
 [O.M.]
 Overbeck, Dr. O., Dortmund. [O.M.]
 Paal, Carl, Mittelstr. 2, Berlin NW. [O.M.]
 Pabst, J. A., 9 rue de Pontoise, Paris. [L.M.]
 Page, F. J. M., B. Sc., Chem. Laborat., London Hospital, Turnesstreet
 London WC. [O.M.]
 Pagenstecher, Dr. Alexander, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frank-
 furt a. M. [O.M.]
 Pahl, Adolf, Univers.-Laborat., Zürich. [A.M.]
 Palfy, A. Fr., Chemiker, Adr.: Jul. Rütgers, Angern b. Wien. [O.M.]
 Pallos, Franz, Assistent a. d. techn. Hochschule, Graz (Steiermark).
 [A.M.]
 Palm, Dr. Fr., Schulenstr. 30, Petersburger Vorstadt, Riga. [O.M.]
 Palmer, Dr. Chase, State Normal School, Salem, Mass., U. S. A.
 [O.M.]
 Palmer, Georg M., 9 Plymphon Str., Cambridge, Mass., U. S. A.
 [A.M.]
 Panavtovic, Vukasin, Mag. Pharm., Im Hause des Hrn. Steiner
 Miklos, Gr. Becskerek (Ungarn, Torontat. Com.). [A.M.]
 Panum, Professor Dr., Bredgade 62, Kopenhagen. [O.M.]
 Pape, Dr. C., Chem. Inst., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Papilsky, Dr. S., Fleischextract-Fabrik, Jerzyce, Kr. Posen. [O.M.]
 Parcus, Dr. E., Türkenstr. 72, München. [O.M.]

- Parrisius, Dr. Alfred, Kesselstr. 19 II, Berlin N. [O.M.]
- Passavant, Dr. S. C., c. o. Mrs. Louis Sloss & Co., San Francisco, California, U. S. A. [O.M.]
- Pastrovich, Peter, Chem. Theerproductenfabrik in Angern b. Wien. [O.M.]
- Pathe, Karl, Marienstr. 41, Karlsruhe. [A.M.]
- Pattinson, Dr. H. S., Shipcote House, Gateshead co. Tyne. [O.M.]
- Paucksch, Hans, Wallstr. 1, Landsberg a. W. [O.M.]
- Paul, Dr. L., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Paul, L. Gordon, Ph. Dr., Holliday's Chemical Works, 22 Platt Street, New York, U. S. A. [A.M.]
- Paul, Dr. Richard, Friedrich-Wilhelmstr. 10 I, Berlin W. [O.M.]
- Pauli, Dr., Höchst a. M. [O.M.]
- Pauly, Dr. C., Apotheker, Harzburg. [O.M.]
- Pauly, Dr. Max, Fabrikdirigent d. Zuckerfabrik, Mühlberg a. E. [O.M.]
- Pawlewski, Bronislaw, Docent a. d. Polyt. Hochschule, Lemberg. [O.M.]
- Pawloff, Demetrius, Chem. Lab. d. Univers., St. Petersburg. [O.M.]
- Pawlinow, Alex., Docent d. Landwirthschaft a. Forst-Institut, Nowro — Alexandria bei Warschau. [A.M.]
- Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer a. d. Realschule, Bialystock, Gouv. Grodno, Russland. [O.M.]
- Pawolleck, Dr. Benno, Königstr. 361, Elberfeld. [O.M.]
- Paykull, Dr. R. S., Jordborningsbolaget, Stockholm. [O.M.]
- Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig. [O.M.]
- Pearson, J. S., College Hill, Massachusetts, U. S. A. [A.M.]
- Pebal, Prof. Dr. Leop. v., Halbärthgasse 5, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Pecher, Friedr., Univers.-Laborat., Würzburg. [A.M.]
- Pechmann, Dr. H. Freiherr von, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Pedler, A. L., Prof., Presidency College, Calcutta E. I. [L.M.]
- Peine, Georg, cand. phil., Auguststr. 1, Berlin N. [O.M.]
- Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim. [O.M.]
- Perger, Prof. Dr. H., Ritter von, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
- Perkin, A. G., 56 Elizabeth Street, Cheetham Hill, Manchester. [L.M.]
- Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow b. London. [L.M.]
- Perkin, Dr. W. H., Schwanthalerstr. 72, München. [L.M.]
- Perl, Jacques, Kapaunenstr. 14, Greifswald. [O.M.]
- Perrenoud, Prof. Dr. Paul, Staats-Apotheke, Bern. [O.M.]
- Pesci, Prof. Dr. Leone, Istituto tecnico, Ravenna. [O.M.]
- Pestalozzi, Max, Seefeldstr. 166, Seefeld-Zürich. [O.M.]
- Peter, Alfred M., Assistent, Lexington, Ky., U. S. A. [A.M.]
- Peters, Adolf, Adr.: Hrn. Theodor Peters, Chemnitz i. S. [O.M.]
- Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz i. S. [O.M.]

- Petersen, Ferd., Schweizerhalle b. Basel. [O.M.]
 Peterson, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]
 Petri, Direct. Dr. Camille, Buchweiler, Unter-Elsass. [O.M.]
 Petri, Oberlehrer Dr. F., Dresdenerstr. 16, Berlin SO. [O.M.]
 Petrzilka, J., Chemiker, Elisabethenstr. 37, Darmstadt. [O.M.]
 Pettenkofer, Prof. Dr. Max v., Geh. Medic.-Rath, Findlingstr. 34, München. [O.M.]
 Petterssen, Dr. Otto, Stockholms Högskolas Laboratorium, Stockholm. [O.M.]
 Pfaff, Dr. Franz, Blumenrain 12 II, Basel. [A.M.]
 Pfaff, Dr. Siegfried, Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Vor dem Schlesischen Thor, Berlin SO. [O.M.]
 Pfeiffer, R., Asphalt- u. Theerfabrik, Stuttgart. [O.M.]
 Pfeiffer, Dr. Th., Assist. d. landw. Versuchstation, Göttingen. [A.M.]
 Pfordten, Dr. Otto, Freiherr v. d., Dachauerstr. 9 III, München. [O.M.]
 Pfuhl, Dr. Fritz, Gymnasiallehrer, Mühlenstr. 6, Posen. [O.M.]
 Philipp, Dr. Jul., Landsbergerstr. 18a, Berlin NO. [O.M.]
 Piccard, Professor Dr. J., Univ.-Labor., Basel. [O.M.]
 Pichler, Dr. Adolph, Posthofstr. 8 p., Hannover. [O.M.]
 Pick, Benedict, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Pick, Director Dr. S., Szcakowa (Galizien). [O.M.]
 Pickel, J. M., Hainholzweg 12^b, Göttingen. [A.M.]
 Pictet, Aimé, Terrasse 2, Genf. [O.M.]
 Pierson, Alfred, Chemiker, Bischweiler (Unter-Elsass). [O.M.]
 Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik Brehna. [O.M.]
 Pihl, Olaf, 8 Durham Place, Kings Road Chelsea, London WC. [O.M.]
 Pik, Alex., Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Pike, Dr. W. H., Chemical Laborat., University, Toronto, Canada. [L.M.]
 Pinner, Dr. A., Prof. an der Universität und an der Thierarzneischule, Philippstr. 13, Berlin NW. [O.M.]
 Pirath, Dr. P., Chem. Labor. d. Prof. Fresenius, Wiesbaden. [O.M.]
 Pitman, S. Minot, Bell Silver and Copper Min Co., Butte City, Mont., U. S. A. [O.M.]
 Plagemann, Dr. A., Obermarkt 293, Freiberg i. S. [O.M.]
 Planta, Dr. A. v., Reichenau b. Chur (Schweiz). [O.M.]
 Plate, Dr. D., Adr.: G. J. Calve, Hofbuchhdlg., Prag. [O.M.]
 Plimpton, Dr. R. T., 23 Lansdowne Road, Clapham Road, London SW. [O.M.]
 Plöchl, Dr. Josef, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
 Plugge, Dr. P. C., Prof. d. Chemie u. Toxicologie a. d. Universität, Groningen (Holland). [O.M.]

- Pöhl, Dr. Alex., Wassili Ostrow, 7 Linie No. 18, St. Petersburg. [O.M.]
 Pohlmann, Hermann, Sugar House, West-Farnham, Canada. [A.M.]
 Poleck, Professor Dr. Th., Breslau. [O.M.]
 Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr.,
 New-York. [O.M.]
 Polis, Dr. Alfred, Adalbertsteinweg 22, Aachen. [O.M.]
 Pollak, Siegfried, Polytechnik., Dresden. [A.M.]
 Polstorff, Dr. C., Professor, Göttingen. [O.M.]
 Pomey, Etienne, Boulevard St. Marcel 58, Paris. [O.M.]
 Ponder, Dr. A. C., 54 Holborn Viaduct, London. [A.M.]
 Ponndorf, Dr. L., Friedrichstadt. [O.M.]
 Ponomoroff, Iwan, Assistent am chem. Laborat., Odessa. [O.M.]
 Portheim, Emil, Ritter von, Smichow b. Prag. [O.M.]
 Portius, Dr. C., Dirigent der Zuckerfabrik, Sarstedt. [O.M.]
 Posen, Dr. Eduard, 350 Curtisstreet, Denver, Col., U. S. A. [O.M.]
 Post, Prof. Dr. Jul., Eichstr. 17, Hannover. [O.M.]
 Potilitzin, A., Professor, Chem. Univers-Lab., Warschau. [O.M.]
 Power, Dr. Fred. B., Professor of Pharmacy and Materia Medica;
 University of Wisconsin, Department of Pharmacy, Madison,
 U. S. A. [O.M.]
 Poznanski, Dr. Ch., Chemischule, Mülhausen i. E. [O.M.]
 Praetorius, Emil, Adr.: Scheube & Brehme, Zeitz. [O.M.]
 Praetorius-Seidler, Dr. Gustav, Adr.: Espenschied, Friedrichs-
 feld i. B. [O.M.]
 Prater, Max, Polytechnik., Dresden. [A.M.]
 Prausnitz, Dr. G., Chem. Laborat., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk,
 Neu-Stassfurt bei Stassfurt. [O.M.]
 Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau. [O.M.]
 Pressler, Dr. H., Grabow i. Mecklenburg. [O.M.]
 Preu, Otto, Wolframstr. 1, Stuttgart. [A.M.]
 Preusse, Dr. C., Ober-Stabsarzt des Königs-Gren.-Reg. No. 7 in
 Liegnitz. [O.M.]
 Preyer, Dr. W., Prof., Univ. Jena. [L.M.]
 Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität,
 Czernowitz a. P. [O.M.]
 Priebis, Bernhard, Stud. chem., Chem. Inst. d. Univ., Halle a. S. [A.M.]
 Pringsheim, Professor Dr. N., Bendlerstr. 31, Berlin W. [O.M.]
 Prinz, Dr. O., Leipzigerstr. 1, Leipzig-Lindenau. [O.M.]
 Prinzhorn, A., Director, Continental Caoutchouc- u. Guttapercha-
 Co., Hannover. [O.M.]
 Priwoznik, Dr. E., Unter-Döbling b. Wien. [O.M.]
 Procházka, Dr. Georg A., 162 Second Avenue, New-York. [O.M.]
 Prochazka, John, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]

- Prochoroff, Sergei, Drei Berge, Moskau. [L.M.]
 Pröpper, Max, Adlershof b. Berlin. [O.M.]
 Proskauer, Dr. Bernh., Schlegelstr. 9, Berlin N. [O.M.]
 Prost, Dr. Eugen, Rue Journal 17, Lüttich. [A.M.]
 Przybytek, Dr. Stanislaus, Chem. Univ.-Lab., St. Petersburg. [O.M.]
 Purdie, Dr. Thomas, University, St. Andrews, Scotland. [O.M.]
 Pusch, Theodor, Apotheker u. Medicinalassessor, Dessau. [O.M.]
 Raab, Dr. Alfred, Markt 36, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rach, Carl, Schweinfurterstr. 1, Würzburg. [A.M.]
 Rack, Dr. G., Zuckerfabrik von Rabe, Wendenburg & Co., Ermsleben a. Harz. [O.M.]
 Rad, Dr. A. von, Maximiliansplatz 36 B., Augsburg. [O.M.]
 Radenhausen, Dr. P., Glucose Manufacturing Company, Davenport, Iowa, U. S. A. [O.M.]
 Radinski, Faustin, Gewerbe-Academie, Krakau. [A.M.]
 Radziszewski, Dr. Br., Prof., Univ.-Labor., Lemberg (Galizien). [O.M.]
 Raimann, Dr. E., Professor a. d. Landes-Ober-Realschule, Kremsier, Mähren. [O.M.]
 Ramann, Dr. E., Forstakademie, Eberswalde. [O.M.]
 Rammelsberg, Prof. Dr. C., Schönebergerstr. 10, Berlin SW. [O.M.]
 Ramsay, Prof. Dr. Will., Bristol. [L.M.]
 Rasch, H., Chem. Inst. d. Univ., Strassburg i. E. [A.M.]
 Raschig, Fritz, Potsdamerstr. 34, Brandenburg a. H. [A.M.]
 Rasenack, Dr. P., Apotheker, Johannisstr. 22 III., Berlin N. [O.M.]
 Rasinski, Dr. F., Gewerbeakademie, Krakau. [A.M.]
 Rathke, Prof. Dr. B., Marburg i. H. [O.M.]
 Rau, Dr. Henry M., 70. West 45th Street, New-York City, U. S. A. [O.M.]
 Rauch, Dr. Otto, bei E. Zündel in Moskau. [O.M.]
 Rautenberg, Dr. Paul, Rheinau b. Mannheim. [O.M.]
 Rave, Hugo jr., Gasstr. 7, Münster i. Westf. [O.M.]
 Rayman, Bohuslav, Privatdocent a. k. k. böhm. Polyt., Prag. [O.M.]
 Reber, Burhard, Hospitalapotheke in Genf. [O.M.]
 Rechenberg, Dr. C. v., Blücherstr. 22 II, Leipzig. [O.M.]
 Rée, A., Ludwigstrasse 17^a I, München. [A.M.]
 Reese, Aug., Adr.: Administr. Hauser, Ingolstadt. [A.M.]
 Regelsberger, Dr. Fr., Schönebeck a. Elbe. [O.M.]
 Rehberg, Heinrich, Alte Bergheimerstr. 3, Heidelberg. [O.M.]
 Rehs, G., Assist. a. agricult.-chem. Laboratorium, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Prof. a. d. Staats-Oberrealschule, Graz. [O.M.]
 Reibstein, Dr. T., Carlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]

- Reichardt, Dr. E., Professor, Jena. [O.M.]
 Reichardt, Dr. H., Dessau. [O.M.]
 Reichel, Prof. Dr. Cyrill, 1432 II, Prag. [O.M.]
 Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr., Berlin O. [O.M.]
 Reimer, Dr. K., Magdeburgerstr. 23, Berlin SW. [O.M.]
 Reinders, G., Lehrer a. d. Rijkslandbouwschool, Wageningen. [O.M.]
 Reingruber, Dr. Fried., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Reinhard, Dr. G., Ranstädter Steinweg 18, Leipzig. [O.M.]
 Reinhardt, Heinr., Mainzerstr. 11, Biebrich a. Rh. [O.M.]
 Reinherz, Dr. Hermann, Marienstr. 24, Karlsruhe i. B. [O.M.]
 Reinitzer, Dr. Benj., Doc. a. d. Deutschen Techn. Hochschule, Prag.
 [O.M.]
 Reinke, Dr. O., Luisenplatz 9, Berlin NW. [O.M.]
 Reisenegger, H., Chem. Univ.-Labor., Erlangen. [O.M.]
 Reissert, Arnold, Markthallen 2, Berlin NW. [A.M.]
 Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
 [O.M.]
 Rellstab, Dr. L., Knooper Weg 26, Kiel. [O.M.]
 Remeló, Prof. Dr. A., Eberswalde. [O.M.]
 Remmers, Dr. Ludw., Oelsburg bei Peine. [O.M.]
 Rempel, Dr. Rud., Hohenheim b. Stuttgart. [A.M.]
 Remsen, Prof. Dr. Ira, Johns Hopkins University, Baltimore, Md.
 [O.M.]
 Remy, Albert, Gitschinerstr. 6 p., Berlin SW. [O.M.]
 Renesse, Dr. J. J. van, Standplatz Soerabaya (Java), Holl.-O.-Indien.
 [O.M.]
 Rennard, Eduard, Chef d. chem. Laborat. d. Apotheker-Depots, Apo-
 theker-Insel, Apotheker-Magazin, St. Petersburg. [O.M.]
 Rennie, Dr. Edw. H., Walthamstow, Elisabethstreet, Ashfield, Sydney.
 [O.M.]
 Renouf, Dr. Edw., Theresienstr. 53, München. [O.M.]
 Retschy, Dr. Georg, Lehrte. [O.M.]
 Retschy, Dr. Herm., Adr. Stackmann & Retschy, Lehrte. [O.M.]
 Rettberg, A., Apotheker, Gr. Schleen bei Friedland bei Göttingen.
 [O.M.]
 Rettig, Fritz, Adr. J. Heilmann, Mülhausen i. E. [O.M.]
 Renter, Dr. Aug., Chem. Fabrik Langfeld & Reuter, Bramow bei
 Rostock. [O.M.]
 Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]
 Reyhler, Dr. Albert, St. Nicolas, Flandern. [O.M.]
 Reymann, Dr. Siegbert, Apotheker, Bärenstein b. Annaberg (Sachsen).
 [O.M.]
 Rhien, Prof. Dr. Ferd., Industrieschule, Kaiserslautern. [O.M.]
 Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Burgbrohl a. R. [O.M.]
 Rhousopoulos, Dr. Otto, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]

- Richardson, Arthur, Hendon Torguay, Devonshire, England. [A.M.]
 Richardson, Clifford, Laboratory Departement of Agriculture,
 Washington, D.C., U. S. A. [O.M.]
 Richter, Dr. Carl, Kleinmarschierstr. 21, Aachen. [O.M.]
 Richter, Dr. C., Gasthof »Reichskanzlei«, Eisenach. [O.M.]
 Richter, Max, Rheinstr. 27, Freiburg i. Br. [A.M.]
 Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg. [O.M.]
 Richter, Richard, cand. chem., Douglashall, Westeregeln b. Magde-
 burg. [O.M.]
 Richter, Prof. Dr. V. v., Ohlauer Stadtgraben 20, Breslau. [O.M.]
 Ricketts, Prof. Dr. Pierre de, Corn. 50th Street, 4th Avenue, New
 York. [O.M.]
 Rideal, Samuel, Devon Lodge, Mayow Road, Forest Hill, London.
 [A.M.]
 Riebeck, Dr. Emil, Halle a. S. [O.M.]
 Riedel, Joseph, Polaun, Böhmen. [O.M.]
 Riedel, Dr. Carl, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
 [O.M.]
 Riemann, Dr. Paul, Villa Lindenhof, Nordhausen. [O.M.]
 Riemerschmidt, Karl, Maximilianstr. 37, München. [O.M.]
 Riess, Carl, Univers.-Laborat., Leipzig. [A.M.]
 Riess, Dr. Joh., Theaterstr. 9, Heidelberg. [O.M.]
 Rietschel, Georg, Dirigent d. Zuckerfabrik, Aachersleben. [O.M.]
 Riggs, Rob. B., Beloit, Wisconsin, U. S. A. [A.M.]
 Rilliet, Albert, 9 Rue du Staud, Genf. [L.M.]
 Rindell, Dr. Arthur, Lector, Mustiala in Schweden. [A.M.]
 Ringler, Anton, Landw. Actien-Zuckerfabrik b. Brüx (Nordböhmen).
 [O.M.]
 Rinne, Dr. A., Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkusén bei
 Cöln a. Rh. [O.M.]
 Ris, Christoph, Mollis, Ct. Glarus, Schweiz. [O.M.]
 Rischowski, Felix, cand. chem., Neue Schönhauserstr. 16 III, Ber-
 lin C. [A.M.]
 Rising, Dr. W. B., Professor, University of Calif., Berkeley, Alameda
 Co., Calif., U. S. A. [O.M.]
 Risler, J., 1 Boulev. Magenta, Paris. [O.M.]
 Riso, Joh., Phys. chem. Laborat., Leipzig. [A.M.]
 Risselada, Dr. O. J., Lehrer, Almelo, Holland. [O.M.]
 Ritthausen, Professor Dr. H., Tragheim, Kirchenstr. 77, Königs-
 berg i. Pr. [O.M.]
 Robbins, Dr. C. A., 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
 Robbins, W. K., Amoskeag Mills, Manchester, New Hampshire,
 U. S. A. [O.M.]
 Robinson, Prof. Franklin C., Bowdoin College, Brunswick, Maine.
 U. S. A. [O.M.]

- Robinson, G. Carr, Royal Institution, Hull. [O.M.]
 Robinson, H. H., 16 Tower Street, Cirencester. [O.M.]
 Robinson, J., 13 Devon Square, Newton Abbot, England. [O.M.]
 Roeder, Dr. Fr., O. 7. 9, Mannheim. [O.M.]
 Roemann, Dr. F., Privatdocent a. d. Univers., Breslau. [A.M.]
 Roemer, Dr. Herm., Privatdocent a. d. techn. Hochschule, Dorfflingerstr. 19^a, Berlin W. [O.M.]
 Roemer, Dr. H., Landw. Versuchsstation, Bernburg. [O.M.]
 Roemer, Dr. Peter, Chem. Fabrik v. P. Roemer & Co., Elberfeld. [O.M.]
 Roesse, Dr. Bruno, Chem. Laborat., Chur, Ct. Graubünden. [A.M.]
 Roessler, Dr. Carl, Frankfurterstr. 44, Darmstadt. [O.M.]
 Rogge, Fr., Chemiker, Victoriastr. 32, Darmstadt. [O.M.]
 Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomm. [O.M.]
 Rohling, Ferd. jr., Wollbecker Str. 80, Münster i. Westf. [O.M.]
 Rohn, Dr. Wilh., Biebrich. [O.M.]
 Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112, Berlin SW. [O.M.]
 Romburgh, Dr. P. van, Kaiserstr. 28, Leiden. [O.M.]
 Römcke, J., Erkner b. Berlin. [O.M.]
 Romeny, Dr. J., Singel, Dordrecht, Holland. [O.M.]
 Romig, Eugen, Eichendorffstr. 2 III, Berlin N. [A.M.]
 Rooseboom, H. W. B., Lab. d. Univ., Leiden. [O.M.]
 Roques, Dr. Ad., Myliusstr. 9, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Roscoe, Prof. Dr. H. E., F. R. S., Owens College, Manchester. [E.M.]
 Röschlau, Rich., Chem. Fabrik, i. F. Mauer & Co., Orenburg a. Ural. [O.M.]
 Rose, Prof. Dr. F., Züricherstrasse 31, Strassburg (Elsass). [O.M.]
 Rose, Dr. H., Adr.: Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
 Rosenfeld, Prof. Dr. Max, Teschen (Oesterr. Schlesien). [O.M.]
 Rosenthal, Dr. G., Karlstr. 1 III, München. [O.M.]
 Rosenthal, Professor Dr. J., Erlangen. [O.M.]
 Roser, Dr. Ludw., Adr. C. G. Zimmer, Mannheim. [O.M.]
 Roser, Dr. Wilh., Marburg (Hessen-Nassau). [O.M.]
 Rosicki, Dr. J., Chem. Works J. Levinstein & Co., Blackley, Manchester. [O.M.]
 Rospendowski, Ludomir, Chemiker a. d. K. K. priv. Neunkirchner Druckfabrik A.-Ges., Neunkirchen b. Wien. [O.M.]
 Rössler, Dr. H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rössler, Dr. William, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
 Rost, Dr. Adalbert, Wilhelmshöher Allee 44, Cassel. [O.M.]
 Roster, Prof. Dr. Giorgio, 2 Via Colonna, Firenze. [O.M.]
 Roth, C. F., Apotheker, Chem. Inst., Kiel. [O.M.]
 Rothamel, Fr., Schifferstr. 74, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rothe, E., Chemiker, Adr. Th. Peters, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Rothe, Julius, Scharnhorststr. 2 III, Berlin N. [O.M.]

- Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park, London E. [O.M.]
 Rücker, Dr. August, Nieder-Gemünden (Hessen). [O.M.]
 Rüdiger, Dr. A., Hofapotheker, Homburg v. d. Höhe. [O.M.]
 Rüdorff, Prof. Dr. F., Ritterstr. 87 II, Berlin S. [O.M.]
 Rudnew, Prof. Dr. W., Landw. u. Forstacademie, Petrowskoje Rasu-
 mowskoje b. Moskau. [O.M.]
 Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London EC. [E.M.]
 Rudolph, Dr. Christian, Hauptstr. 37, Höchst a. M. [O.M.]
 Rüggeberg, C. A., Fabrikbesitzer, Neheim a. d. Ruhr. [O.M.]
 Rügheimer, Dr. Leopold, Neues chem. Institut, Kiel. [O.M.]
 Ruhemann, Dr. S., Annenstr. 2, Berlin SO. [O.M.]
 Rühlmann, Dr. Moritz, Ritterstr. 119 II, Berlin S. [O.M.]
 Ramp, Ch., Chemiker, Hannover. [O.M.]
 Rumpf, Dr. G., Lersnerstr. 12, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rundspaden, Dr. A., Hameln. [O.M.]
 Runkel, Dr. Fr., Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Ruoff, Dr. Georg, Schnurgasse 58, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rupp, Wm., 117 Pearlstreet, Hanoversquare, New York. [O.M.]
 Russell, Prof. Dr. W. J., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace,
 St. James Wood, London. [L.M.]
 Russo, Mosco, Chem. Univ.-Labor., Strassburg i. E. [O.M.]
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Kurfürstenstr. 135, Berlin W. [O.M.]
 Saarbach, Dr. Ludwig, Cellerstr. 128, Hannover. [O.M.]
 Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]
 Sachse, Dr. U., techn. Hilfsarbeiter im kaiserl. Patentamt, König-
 grätzerstr. 104. [A.M.]
 Sachse, Dr. Robert, Brüderstr. 1 III, Leipzig. [O.M.]
 Sachtleben, Dr. Rud., Schöningen. [O.M.]
 Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S. A.
 [O.M.]
 Salis, Dr. E. von, North Road, Richmond Terrace 6, Clayton near
 Manchester. [O.M.]
 Salis, Jakob von, Fabrica del Tunal, Durango (Mexico). [O.M.]
 Salkowski, Prof. Dr. E., Louisenplatz 2, Berlin NW. [O.M.]
 Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Academie, Münster i. W. [O.M.]
 Salomon, Dr. F., Lindenallee 66, Essen a. Ruhr. [O.M.]
 Salter, Mortyn J., 2 Alexandra Villa, St. James Road, Edmonton,
 Middlesex. [L.M.]
 Salzer, Theodor, Apotheker, Worms. [A.M.]
 Salzmann, Dr. M., 20 Rohrbacherstr., Heidelberg. [O.M.]
 Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter
 Handels-Chemiker, Hamburg. [O.M.]
 Sanger, Charles R., Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Santos e Silva, J. dos, Chem. Laboratorium, Coimbra, Portugal.
 [O.M.]

- Sapper, Dr. Eugen, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Sarauw, Dr. Alfred, Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
- Sarauw, Dr. Eduard, c. o. E. Scheitlin & Co., P. O. Box 328, New York, City. [O.M.]
- Sarnow, Dr. C., Grabow i. Mecklenburg. [O.M.]
- Sattler, Dr. Heinrich, Assistent, Heidelberg. [A.M.]
- Sauer, A., Chemiker, Theerproducten-Fabrik, Niederau b. Dresden. [O.M.]
- Sauer, Dr. Ewald, Adr. Dittler & Co., Griesheim a. M. [O.M.]
- Sauermann, Dr. J., Agricult.-chem. Vers.-Station, Dahme. [O.M.]
- Saytzeff, Prof. Dr. Alex., Universität, Kasan. [O.M.]
- Saytzeff, Dr. Mich., Universität, Kasan. [O.M.]
- Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart. [O.M.]
- Schaare, Dr. H., Chemiker der Zuckersiederei-Comp. Hecklingen u. Neudorf in Hecklingen (Anhalt). [O.M.]
- Schacherl, Dr. G., Ass. a. Chem. Institut, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a, Berlin NW. [O.M.]
- Schack-Sommer, Dr. G., 323 Vauxhall Road, Liverpool. [O.M.]
- Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, an der Treptower Brücke, Berlin SO. [O.M.]
- Schaer, Dr. Ed., Professor, Zürich. [O.M.]
- Schäfer, Dr. L., Adr. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim. [O.M.]
- Schäfer, Dr. Max, Deutsch-Wartenberg b. Neusalz a. O. [O.M.]
- Schäfer, Dr. F. W., Arndtstr. 51, Leipzig. [O.M.]
- Schaffer, Dr. Frdr., Amtlicher Chemiker, Inselstr, Bern. [O.M.]
- Schaeffer, Dr. L., Salzufer 20, Charlottenburg. [O.M.]
- Schaffner, M., Generaldirector, Aussig (Böhmen). [O.M.]
- Schall, Dr. Carl, 13 Unterer Palmhof, Zürich. [O.M.]
- Schanche, Hermann, Adr.: Grays Ferry Chemical Works, Philadelphia. [A.M.]
- Schäppi, Dr. H., Adr.: Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Scharffenberg, Dr. Aug., Amsee, Prov. Posen. [O.M.]
- Scharr, Herrm., stud. rer. nat., Phys.-chem. Institut d. Universität, Leipzig. [O.M.]
- Schauer, Anton v., Chem. landw. Vers.-Station, Wien III. [A.M.]
- Schauff, Fr., Apotheker, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Schäuffelen, Dr. A., Langestr. 66, Baden-Baden. [O.M.]
- Schaumann, Wilh., Apotheker, Lichtenberg in Braunschweig. [O.M.]
- Scheele, Dr. T. E., Emmerich. [O.M.]
- Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer der höheren Bürgerschule, Veendam (Groningen), Niederlande. [O.M.]
- Scheibler, Prof. Dr. C., Buchenstr. 6, Berlin W. [O.M.]
- Scheid, Dr. Max, Freiburg i. B. [A.M.]

- Scheidel, Dr. Aug., Adr.: Prof. Dr. W. Körner, Mailand. [O.M.]
- Scheitlin, Aug., Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons, Huddersfield (England). [O.M.]
- Schellbach, Dr. C. W. Paul, Wichmannstr. 3, Berlin W. [O.M.]
- Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig. [O.M.]
- Schering, E., Commerzienrath, Berlinerstr. 26, Charlottenburg. [O.M.]
- Scherpenberg, Ad. von, Lab. f. angew. Chemie, Erlangen. [A.M.]
- Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [O.M.]
- Schiaparelli, Dr. Cesare, Piazza Vittorio Emanuele I. No. 18, Turin. [O.M.]
- Schickendanz, Prof. Friedr., Injenio La Trinidad, Tucuman, Republic Argentina. [L.M.]
- Schiel, Dr. J., Baden-Baden. [O.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi 3, Florenz. [L.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Rob., Lab. chimico dell' Università, Modena. [O.M.]
- Schiffër, Christ., Chem. Univ.-Labor., Strassburg i. E. [A.M.]
- Schiffer, Dr. Jul., Köthenerstr. 26, Berlin W. [O.M.]
- Schiller, Louis J., Chemiker, 49 Eastern Avenue, Boston, Mass. U. S. A. [A.M.]
- Schiller, Dr. Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk. [O.M.]
- Schiller-Wechsler, M., Mohrenstr. 58, Berlin W. [A.M.]
- Schilling, Emil, Apotheker, Assist., Chem. Inst., Halle a. S. [A.M.]
- Schillinger, Dr. A., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schillow, Friedrich, Chem. Inst., Strassburg. [A.M.]
- Schlegel, Hans, Louisenstr. 44^a III, München. [O.M.]
- Schleisner, Dr. E. M. Axel, Nöisombedsvei 14, Kopenhagen. [O.M.]
- Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, Oscar, Bembergstr. 5, Elberfeld. [O.M.]
- Schlösser, C. Anton, Elberfeld. [O.M.]
- Schlumberger, Albert, Hermes, Oise (France). [O.M.]
- Schmalzigaug, Dr. Herm., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schmelzkopf, Dr. med., Stabs-Arzt, 4. Rhein. Infant.-Reg. No. 30. Saarlouis. [O.M.]
- Schmerber, Oskar, Chemiker, Adr.: Lemaitre Lavotte & Co., Bolbec (Seine Infér.) in Frankreich. [O.M.]
- Schmid, Heinr., Maison Roudeaux, Le Houlme près Rouen (France). [O.M.]
- Schmidt, Prof. Dr. Carl, Director, Chem. Lab. d. Univ.; Dorpat. [O.M.]
- Schmidt, Carl, cand. chem., Lab. d. Akad. d. Wissensch., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Schmidt, Prof. Dr. E., Gr. Märkerstr. 13^a, Halle a. S. [O.M.]

- Schmidt, Ed., Apotheker, Verneux-Montreux, Schweiz. [O.M.]
 Schmidt, Edmund, Borsigstr. 25 III, Berlin N. [O.M.]
 Schmidt, Dr. Emil Balthasar, vorl. Adr.: Frankfurterstr. 4 II, Braunschweig. [O.M.]
 Schmidt, Dr. Gust., Fabbrica di candele stariche, Mira (Venezia). [O.M.]
 Schmidt, Dr. H., Hauptstr. 31, Höchst a. M. [O.M.]
 Schmidt, Dr. O., Professor a. d. Thierarzneischule, Stuttgart. [O.M.]
 Schmitt, Director Dr. C., Chem. Institut, Wiesbaden. [O.M.]
 Schmitt, Dr. C., Chem. Institut von Dr. Conrad Schmitt, Wiesbaden. [A.M.]
 Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
 Schmitz, Dr. A., Alleestr. 61, Barmen, Unterbarmen. [O.M.]
 Schmitz, Sigismund, Assist. am chem. Univers.-Labor., Wiesbaden. [O.M.]
 Schmöger, Dr. M., Director d. milchwirtschaftl. Instituts in Proskau. [O.M.]
 Schneegans, Aug., Protest. Gymnasium, Studentenplatz 1, Strassburg i. E. [A.M.]
 Schneider, Prof. Dr. E. R., Dorotheenstr. 46, Berlin NW. [O.M.]
 Schneider, Ph., Claus' Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Schneider, Theodor, 40 rue du Four, St. Germain, Paris. [A.M.]
 Schneider, Edw. A. v., 40 Warrenden Park Terrace, Edinburgh. [A.M.]
 Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, St. Petersburg. [O.M.]
 Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz. [O.M.]
 Schnell, Anton, cand. chem., Alexanderstr. 34, Berlin C. [O.M.]
 Schnizlein, Otto, cand. chem., Physiol. Institut, Erlangen. [O.M.]
 Schnitzler, Otto, Chem., Adr. Vorster & Grüneberg, Kalk b. Deutz. [O.M.]
 Schobig, Dr. Eug., Fennstr. 42 part., Berlin N. [O.M.]
 Schoch, Rudolf, Adr.: Seifenfabrik F. Steinfels, Zürich. [O.M.]
 Schöffel, Prof. Dr. R., k. k. Bergakademie, Leoben. [O.M.]
 Schöller, Caesar, Adr.: Rud. Schöller, Zürich. [L.M.]
 Schöller, F., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]
 Schöller, Dr. Rich., Adr.: Liebig's Extract of Meat Co. Ld., Fray Bentos b. Montevideo, Uruguay, Süd-Amerika. [O.M.]
 Schöllhammer, Paul, Chem., Adr. Scheurer, Pött & Co., Thann i. E. [A.M.]
 Schöllkopf, Aimé, Chemiker, Thann i. Elsass. [O.M.]
 Schöllkopf, Hugo, Chem. Labor. d. Prof. Dr. R. Fresenius, Wiesbaden. [A.M.]
 Schöllkopf, J. F. jr., Franklinstreet 486, Buffalo, N. Y., U. S. A. [O.M.]
 Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie an der landw. Akademie, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]

- Schoetensack, Director Otto, Freiburg i. B. [A.M.]
 Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Hundthurmstr. 113, Wien V. [O.M.]
 Schotten, Dr. Carl, Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
 Schottländer, Paul, Chemiker, Hardenbergstr. 10, Charlottenburg.
 [A.M.]
 Schrader, Ludwig, Chem. Institut, Kiel. [O.M.]
 Schramm, Carl, Hottingen-Zürich, Polytechnikum. [O.M.]
 Schraube, Dr. C., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
 [O.M.]
 Schrauf, Prof. Dr. A., Mineralogisches Museum d. Universität, Grill-
 parzerstr. 2, Wien I. [O.M.]
 Schreder, Dr. J., Comoediengasse 1, Wien II. [O.M.]
 Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handels-
 lehranstalt, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Schreiber, W., Adlershof b. Berlin. [O.M.]
 Schreiner, Dr. Lud., Feuerbach bei Stuttgart. [O.M.]
 Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach. [O.M.]
 Schreurs, Dr. H. J. H., Höb. Bürgerschule, Roermond. [O.M.]
 Schröder, Dr. H., Director, Belfortstr. 17, Karlsruhe i. B. [O.M.]
 Schröter, Dr. Leon, Z. P. I. 32, Mannheim. [O.M.]
 Schrötter, Dr. Hugo, Assistent a. chem. Lab., Poppelsdorf b. Bonn.
 [O.M.]
 Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]
 Schulerud, Ludw., Chem. Universitäts-Laboratorium, Christiania.
 [O.M.]
 Schüler, Dr. Edmund, Sternstr. 11, Elberfeld. [O.M.]
 Schüler, Dr. Georg, Ritterstr. 105 III, Berlin S. [O.M.]
 Schüller, Alb., Chemiker, Anilinfarben-Fabrik, Mainkur b. Frank-
 furt a. M. [O.M.]
 Schüpphaus, Rob., Weenderstr. 47, Göttingen. [A.M.]
 Schulte, Dr. C., Schumacherstr. 16, Kiel. [O.M.]
 Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquart, Bonn. [O.M.]
 Schultz, Ernst, Lörrach (Baden). [O.M.]
 Schultz, Dr. G., Bärwaldstr. 7, Berlin S. [O.M.]
 Schultz, Dr. Rich., Vincentinshaus, Baden-Baden. [O.M.]
 Schultze, Prof. Dr. Hugo, Director d. landwirthsch. Versuchs-Station,
 Braunschweig. [O.M.]
 Schultze, Dr. R., Oranienburgerstr. 51 I, Berlin N. [O.M.]
 Schultze, Dr. W., Brauhaus zu Liesing b. Wien. [O.M.]
 Schulz, Dr. Hugo, Magdeburg. [O.M.]
 Schulz, Dr. H., Bornwiesenweg 2 I, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Schulz, Dr. Hugo, Professor, Greifswald. [O.M.]
 Schulz, Dr. Jul., Braunschweig. [O.M.]
 Schulz, Dr. Rudolf, Adr.: Anilinfarbenfabrik v. A. Leonhardt, Mühl-
 heim a. Main b. Hanau. [O.M.]

- Schulze, Dr. B., Assist. a. landw. Institut, Matthias-Platz 5, Breslau. [O.M.]
- Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
- Schulze, Dr. E., Chem. Fabrik Lindenhof, Mannheim. [O.M.]
- Schulze, Dr. Hans, Docent an der Kgl. Sächs. Bergakademie, Freiberg i. S. [O.M.]
- Schulze, Hans, Betriebschem. in J. Brönners Fabrik, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Schulze, Julius, Apotheker, Lindenastr. 9, Dresden-Altst. [O.M.]
- Schulze, Ludw., Chem., Helmstädterstr. 8 II, Magdeburg-Sudenburg. [O.M.]
- Schumann, Dr. Otto, Kohlenstr. 8, Breslau. [O.M.]
- Schumann, Peter J., Chemiker, Atlanta, Georgia, U. S. A. [O.M.]
- Schuncke, Dr. Julius, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schunck, Dr. E., Kersall near Manchester. [O.M.]
- Schunck, H., Theresienstr. 67, München. [O.M.]
- Schur, Moritz, Chemiker, Hauptstr. 51 I, Wien VI. [A.M.]
- Schwab, Dr. L. C., Adr.: H. H. Solvay & Co., Bernburg (Anhalt). [O.M.]
- Schwalbe, Prof. Dr. B., Director, Georgenstr. 30/31, Berlin NW. [O.M.]
- Schwannert, Professor Dr. H., Greifswald. [O.M.]
- Schwanneke, Dr. E., Berlinerstr. 54, Charlottenburg. [O.M.]
- Schwarz, Dr. H., Prof. a. d. techn. Hochschule, Graz, Neuthorgasse 48. [O.M.]
- Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern. [O.M.]
- Schwarzer, M., Breite No. 29, Calbe a. d. S. [O.M.]
- Schwebel, Dr. Paul, Lützower Ufer 18, Berlin W. [O.M.]
- Schwedes, Carl, Chemiker a. d. Stärkefabrik Union, Hann. Münden. [O.M.]
- Schweitzer, Wilh., Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen. [A.M.]
- Scott, A., Mag. Art., Trinity College, Cambridge (England). [A.M.]
- Scriba, Carl, Chemiker, Adr.: E. Merck, Darmstadt. [O.M.]
- Seelig, E., Salvatorstr. 9 I, München. [O.M.]
- Seidel, Max, Fabrik-Director, Alzaierstr. 18, Worms a. Rh. [O.M.]
- Seidler, Dr. P., Adr.: Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]
- Seippel, Dr. C., Alleestr. 15, Barmen-Unterbarmen. [O.M.]
- Seitz, Friedr., Chem. Labor. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Seitz, Ludwig, Wienerstr. 6, München. [A.M.]
- Sell, Dr. E., Reg.-Rath, Professor an der Universität, Karlstr. 14, Berlin NW. [O.M.]
- Sell, William James, 1 Benet Place, Cambridge (England). [A.M.]

- Sella, Quintino, Presidente d. Accademia dei Lincei in Rom. [E.M.]
 Seltzer, Carl A., Chem., Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
 Semper, Dr. Aug., Klopstockstr. 14, Altona. [O.M.]
 Senff, Dr. Max, Rübeland i. H. [A.M.]
 Senff, Oswald, Apotheker, Calbe a. d. Milde (Altmark). [O.M.]
 Senff, Dr. P., Anilinfarbenfabrik v. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Senfter, Dr. Rich., Oppenheim. [O.M.]
 Senhofer, Professor Dr. C., Innsbruck. [O.M.]
 Serravallo, Dr. Vittorio, Magister der Pharmacie, Triest. [O.M.]
 Serracin, Georges, 18 Rue des Pyramides, Paris. [A.M.]
 Serzedello, Carlos, Traverso do Cotorello No. 37, Lissabon. [O.M.]
 Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Hochstr. 46, Frankfurt a.M. [O.M.]
 Seewunz, Jacobo A., Brombachergasse 34, Würzburg. [A.M.]
 Setlick, Bronislaus, Thann i. E. [A.M.]
 Seubert, Dr. Carl, Priv.-Doc., Chem. Univ.-Lab., Tübingen. [O.M.]
 Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]
 Seyberth, Dr. Herm., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Shadwell, John E. L., Meadowbank, Melksham, Wilts, England. [O.M.]
 Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol (England). [O.M.]
 Siats, Dr. Heinrich, Bergsteinweg No. 59^c, Hildesheim. [O.M.]
 Sicherer, Dr. J. C. L., Boulevard 31, Arnheim. [O.M.]
 Sidersky, Dr., Podelzig, Oderbruch. [A.M.]
 Sieber, Dr. B., Attisholz b. Solothurn, Schweiz. [O.M.]
 Sieg, Paul, Schöneberger Ufer 48, Berlin W. [O.M.]
 Siegert, Dr. O., Farbenfabrik Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach.
 [O.M.]
 Siegle, G., Geh. Commerzienrath, Stuttgart. [O.M.]
 Siegwart, Ed., Chemiker, Schweizerhalle bei Basel. [O.M.]
 Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94, Berlin SW. [O.M.]
 Siepermann, Dr. W., Königstr. 116, Elberfeld. [O.M.]
 Siermann, Dr. E., Pommerensdorf bei Stettin. [L.M.]
 Silber, Dr. Paul, Ist. chim. della R. Università, Via Panisperna, Roma.
 [O.M.]
 Silva, R. D., Chef d. Laborat. d'analyse chim. de l'École centrale,
 4 Place de la Sarbonne, Paris. [O.M.]
 Simon, Alfred, Plattenstr. 17, Hottingen-Zürich. [A.M.]
 Simon, Dr. E., Langenweddingen b. Magdeburg. [O.M.]
 Simon, S. E., Gartenstr. 18, Freiburg i. B. [O.M.]
 Simpson, W. S., 37 Cawley Road, South Hackney, London E. [O.M.]
 Sintenis, Dr. F., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Sipöcz, Dr. Ludwig, Stadtchemiker, Sprudelsalzwerk, Karlsbad i. B.
 [O.M.]
 Skalweit, Dr. J., Andreasstr. 5, Hannover. [O.M.]
 Skraup, Dr. Zdenko, Handelsakademie, Wien I. [O.M.]

- Slanghen, H., Pharmacien en chef des hospices civiles, Rue du Collège 44, Verviers. [O.M.]
- Slawik, Aug., Director, Brüx (Böhmen). [O.M.]
- Slaytor, C. H., Regent Square, Doncaster, England. [O.M.]
- Slocum, Dr. F. L., 4545 Paul Str., Frankford, Philadelphia, Pennsylvania. [O.M.]
- Smith, Dr. Edgar F., Chem. Labor., Wittenberg College, Springfield, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Smith, Erastus G., Beloit, Wisconsin, U. S. A. [A.M.]
- Smith, Dr. Angus R., F. R. S., Manchester. [O.M.]
- Smith, Watson, Owens College, Manchester (England). [O.M.]
- Smith, Dr. W. French, 235 Washington Street, Boston, Mass. [O.M.]
- Smithells, Arthur, The Owens College, Manchester. [A.M.]
- Smyth, Professor Dr. Geo. A., U. S. Geolog. Survey, Newport, R. J., U. S. A. [O.M.]
- Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland). [O.M.]
- Sóbieranski, Waclaw v., Długa 19, Warschau. [O.M.]
- Söldner, Friedr., Gertrudenstr. 7, Bremen. [O.M.]
- Söllscher, Dr. Carl F. G., Taunusstr. 55, Wiesbaden. [O.M.]
- Sommaruga, Professor Dr. E. Frhr. von, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Sonne, Dr. Wilh., Adr. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel a. Rh. [O.M.]
- Sorger, Carl, Krugenofen 60, Aachen. [A.M.]
- Sostegni, Dr. Livio, Istituto chimico, Via Panisperna, Roma. [A.M.]
- Southworth, M. S., Prof. of Chemistry, West Springfield, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Soyka, Isidor, Dr., Privatdocent, Findlingstr. 34, München. [A.M.]
- Spalteholz, Dr. Walter, U. d. Linden 12, Berlin W. [O.M.]
- Specht, C., Fabrikant, Langegasse 31, Prag. [O.M.]
- Speiser, Hans, Chemin des Volandes 29, Eaux vives, Genève. [A.M.]
- Spelsberg, Eduard, Sandgasse 5, Würzburg. [A.M.]
- Spica, Prof. Peter, Lab. chim. dell' Univers., Padua. [O.M.]
- Spiegel, Dr. Ad., Höchst a. Main. [O.M.]
- Spiegelberg, Dr. Ludw., Chemiker, Schönebeck b. Magdeburg. [O.M.]
- Spiegler, Eduard, Stapferweg 294, Oberstrass, Zürich. [A.M.]
- Spiess, Ernst, Professor d. Chemie am Realgymnasium, Nürnberg. [O.M.]
- Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N. [O.M.]
- Spiller, Will., Atlas Chem. Works, Hackney Wick, London E. [O.M.]
- Spindler, Dr. H., Direttore della distelleria di petrolio presso a San Giovanni Incarico (Caserta). [O.M.]

- Spindler, Dr. Paul, Polytechnikum, Hannover. [A.M.]
 Spitzer, Dr. F. V., Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
 Spring, Prof. Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]
 Springer, Dr. Alfred, P. O. Box 573, Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 [O.M.]
 Spruck, Dr. L., Louisenstr. 6, Görlitz. [O.M.]
 Squire, Peter Wyatt, 413 Oxford Street, London W. [O.M.]
 Squire, Dr. W. S., 37 Acacia Road, Regents Park, London NW.
 [O.M.]
 Sserikow, Th. Wlad., Gr. Ordynkastrasse, Moskau. [O.M.]
 Staats, Dr. Georg, Sternstr. 8g, Breslau. [O.M.]
 Stackmann, Dr. W., Lehrte i. Hannover. [O.M.]
 Stüdel, Prof. Dr. W., Heinrichstr. 50, Darmstadt. [O.M.]
 Stahl, Dr. Carl F., c. o. National Fertilizer Co., Nashville, Tenn.,
 U. S. A. [O.M.]
 Stahlschmidt, Prof. Dr. C., Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
 Stallard, George M. A., Rugby England. [O.M.]
 Startz, Aug., Aurelinstr. 11, Aachen. [A.M.]
 Stas, Prof. Dr. J. S., Universität, Brüssel. [E.M.]
 Staub, Dr. Adolf, Chemical Laboratory, Owens College, Manchester.
 [O.M.]
 Stebbins, James H. jr., 117 Pearlstreet, New-York. [O.M.]
 Steenberg, Dr. Alfred, Breslau, Zwingerplatz 2. [A.M.]
 Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland. [O.M.]
 Steffens, H., Chemiker, Actien-Zuckerfabrik, Mühlberg a. E. [O.M.]
 Stegelitz, P., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Steimmig, G., Director d. Zuckerfabrik, Eilsleben b. Magdeburg. [O.M.]
 Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen. [O.M.]
 Stein, Dr. Gottl., Kattundruckerei, Hilden. [O.M.]
 Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn. [O.M.]
 Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
 Steiner, Dr. A., Mühlgasse 13, 2. Stock 15, Wien IV. [O.M.]
 Steinkauler, Th., Kaiserslautern. [O.M.]
 Stellwaag, August, Assistent a. Polytechnicum, München. [O.M.]
 Stephan, A., Fabrikbesitzer, Schlesihestr. 35/38, Berlin SO. [O.M.]
 Stern, David, Hegelplatz 2 II, Berlin NW. [O.M.]
 Sternberg, A., Zwingerplatz 2, Breslau. [O.M.]
 Stedel, Dr. Victor, Chem. Haupt-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
 Steudemann, Hugo, Moabit, Paulstr. 36, Berlin NW. [O.M.]
 Stevens, Edward K., Box 79, Newport, Rh. J., U. S. A. [O.M.]
 Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Ferdinandstr. 73, Hamburg. [O.M.]
 Stiemer, Ernst, Adlerstr. 17, Karlsruhe. [A.M.]
 Stillman, John M., Boston Sugar Refinery, East Boston, Mass.,
 U. S. A. [O.M.]

- Stirner, G., Lehramts-Candidat, Carlstr. 52 IV, München. [O.M.]
- Stockmeier, Hans, Chem. Laboratorium d. Industrieschule, Nürnberg.
[O.M.]
- Stoddard, Prof. John T., Smith College, Northampton, Mass., U. S. A.
[O.M.]
- Stohmann, Professor Dr. Fr., Universität, Leipzig. [O.M.]
- Stojentin, Max von, Univers.-Laborat., Leipzig. [A.M.]
- Stokes, Henry N., Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A.
[O.M.]
- Stolte, H., Oranienburgerstr. 51 II, Berlin N. [A.M.]
- Stölzel, Professor Dr. C., Polytechnicum, München. [O.M.]
- Storch, Ludwig, Assist. am chem. Labor. d. Deutsch. techn. Hoch-
schule, Prag. [O.M.]
- Storck, F., Director, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow. [O.M.]
- Strasburger, Joseph, Poppelsdorfer Allee 98, Bonn. [A.M.]
- Streatfield, Frederick Wm., Technical College, Finsbury, London EC.
[A.M.]
- Strecker, Dr. Otto, Univers.-Labor., Bonn. [A.M.]
- Streng, Dr. Ferd., Alte Jacobstr. 132, Berlin SW. [O.M.]
- Stricker, Dr. G., Treppenstr., Iserlohn. [O.M.]
- Strokirk, C. G., Director d. agricult.-chem. Station, Hernösand,
Schweden. [O.M.]
- Stromeyer, Dr. A., Chemische Fabrik, Nienburg a. d. W. [O.M.]
- Strommenger, W., Schusterstr. 42, Freiburg i. B. [O.M.]
- Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei
Frankfurt a. M. [O.M.]
- Strumper, G., Friedrichstr. 21, Freiburg i. B. [A.M.]
- Struve, Professor Dr. H. von, Staatsrath, Tiflis. [O.M.]
- Stscherbakoff, Alex., Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]
- Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
- Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart. [O.M.]
- Studer, Dr. A., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester.
[O.M.]
- Studer, Simon, 77 Liverpool Road, Warrington. [A.M.]
- Stürcke, Dr. H., Assistent am chem. Laborat. d. landw. Academie,
Hohenheim. [O.M.]
- Stüsser, Dr. L., Goslar. [O.M.]
- Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn. [O.M.]
- Suchsland, Rud., 1 Constitutions Hill, Swansea (England). [O.M.]
- Suckert, Dr. J., 155 Bankstreet, New-York. [O.M.]
- Suida, Dr. Wilh., Marchettigasse 3, Färberei-Laboratorium, Wien IV.
[O.M.]
- Sundt, Henrik, Adr.: C. Sundt, Bergen (Norwegen). [O.M.]
- Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz). [O.M.]

- Swaving, J., Erlangen, Laborat. f. angew. Chemie. [A.M.]
 Swarts, Professor Dr. Th., Universität, Gent, Belgien. [O.M.]
 Szymansky, Dr., Entenbachstr. 38 III, München. [O.M.]
 Tafel, Julius, Sulzbacherstr., Nürnberg. [O.M.]
 Takamatsu, T., University, Tokio, Japan. [O.M.]
 Tappeiner, Prof. Dr. H., Göthestr. 48, München. [O.M.]
 Tauber, Dr. E., Privatdocent, Plattenstr. 4, Zürich-Flantern. [O.M.]
 Tawildarow, Prof. Dr. Nicol., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
 Taylor, Prof. Dr. Arthur J., Case School of Applied Science, Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]
 Tcherniac, Dr. J., Domaine de la Dollonne par Carnoules, Dep. Var. [L.M.]
 Tedeschi, Dr. Vittorio, Via Spiridione 7, Triest. [O.M.]
 Tegetmeier, F., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
 Telbisz, Joh., Univers.-Laborat., Bern. [A.M.]
 Telle, Georg, Apotheker, Leipzig. [O.M.]
 Tenner, Apotheker Dr., Adr.: Dr. Ch. Brunnengräber, Rostock i. M. [A.M.]
 Terrisse, Dr. H. A., Farbwerke Griesheim a. Main. [O.M.]
 Terne, Dr. Bruno, 1429 South 6. Street, Philadelphia, Pa., U. S. A. [O.M.]
 Tesmer, Hermann, Artilleriestr. 31^a, Berlin NW. [A.M.]
 Than, Prof. Dr. C. v., Museumring 4, Budapest. [L.M.]
 Thate, Alex., Chem. Assistent a. bot. Institut d. Universität, Leipzig. [O.M.]
 Theiss, C., Hebelsir. 24, Freiburg i. B. [A.M.]
 Theurer, C. A., Amsterdamsche Chinifabrik, Amsterdam. [O.M.]
 Thiel, Prof. Dr. C. E., 44 Heinrichsstr., Darmstadt. [O.M.]
 Thomas, C. A. Simon, Haarlemmerstr. 52, Leiden. [L.M.]
 Thompson, C. M., University College, Cardiff. [L.M.]
 Thoms, Prof. G., Chem. Labor. d. Polytechn., Riga. [O.M.]
 Thomsen, Alonzo L., P. O. Box 577, Baltimore, Md., U. S. A. [O.M.]
 Thomsen, John J., c. o. Thomsen & Math, 14 & 16 German Street, Baltimore, Maryland U. S. A. [O.M.]
 Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill. [O.M.]
 Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh. [O.M.]
 Thorne, Dr. Leon. Temple, 52 Fortess Road, London NW. [O.M.]
 Thörner, Dr. Wilh., Moltkestr. 10, Osnabrück. [O.M.]
 Thorp, Will., 39 Sondringham Road, Kingsland, London E. [L.M.]
 Thümmel, Dr. Martin, Elberfeld. [O.M.]
 Tiemann, Prof. Dr. Ferd., Universitäts-Laborat., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [O.M.]
 Tiesenholt, W., Assist. a. Techn. Inst., St. Petersburg. [O.M.]

- Tilden, Prof. W. A., 36 Frederick Road, Edgbaston, Birmingham, England. [L.M.]
- Tillmanns, Dr. H., Fabrikbesitzer, Ostallée, Crefeld. [O.M.]
- Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Professor a. d. Univ., Groningen. [O.M.]
- Tobias, Dr. G., Fürstenberg a. O. [O.M.]
- Tobien, Wilh., Wassili Ostrow, 7. Linie No. 18, St. Petersburg. [O.M.]
- Tocigl, Johann, Apotheker, Spalato (Dalmatien). [O.M.]
- Tölle, E., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
- Tollens, Prof. Dr. B., Director d. Agricult.-chem. Laboratoriums der Univers., Göttingen. [O.M.]
- Toms, F. Woodland, Camden Road, Busby Place 7, London NW. [O.M.]
- Tönnies, Dr. Paul, École de chimie, Genf. [O.M.]
- Topf, G., Chemiker, Höchst a. M. [A.M.]
- Topp, Dr. Herm., Rheinische Dynamitfabrik, Leimbach b. Mansfeld a. H. [O.M.]
- Tosse, Dr. F., Apotheker, Horst i. Westfalen. [O.M.]
- Traube, Dr. Js., Hauptstr. 149, Heidelberg. [O.M.]
- Traube, Dr. Moritz, Tauentzienstr. 22, Breslau. [O.M.]
- Traun, Dr. H., Claudiusstr., Wandsbeck. [O.M.]
- Treadwell, Dr. F. P., Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
- Treumann, Magister Carl, Ecke der gr. u. kl. Dwojanskaja, Haus 11, St. Petersburg. [O.M.]
- Treupel, Dr. W., Director, Liebigstr. 37, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Trimbach, Frédéric, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Trinius, Dr. P., Chem. Laborat. v. Prof. Dr. Scheibler, Buchenstr. 6, Berlin W. [O.M.]
- Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt. [O.M.]
- Trümpfer, E., Chemiker, Stadelhoferstr. 27, Zürich, Schweiz. [O.M.]
- Trutschler, Ferd., Apotheker, Adr.: Amtsgerichtsrath Trutschler, Ottweiler, Reg.-Bez. Trier. [O.M.]
- Trzcinski, Wawrzymec, Med.-Chem. Lab. d. Univ., Bern, Schweiz. [O.M.]
- Tschelzoff, Prof. Iwan, Minenschule für Officiere, Kronstadt. [O.M.]
- Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Mineralog. Inst. d. Univ., Wien. [O.M.]
- Tust, Ed., Fabrikbesitzer, Brillerstr. 44, Elberfeld. [O.M.]
- Tykociner, Dr. Heinr., Allstodt i. Sachsen-W.-Eisenach. [O.M.]
- Typke, Paul Geo. W., Wimpole Street, Cavendish Square, London W. [O.M.]
- Uhlemann, Dr. E., Chemiker, Düsseldorf-Derendorf. [O.M.]
- Ulbricht, Prof. Dr. R., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungarisch Altenburg. [O.M.]

- Ulich, Alexander, Samsoniewski Prospect 40, Qu. 2, St. Petersburg.
[O.M.]
- Ullik, Prof. Dr. Franz, Liebwerd bei Tetschen (Böhmen). [O.M.]
- Ulrich, Anton, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Upmann, Dr. J., Rosenstr. 48, Düsseldorf. [O.M.]
- Uppenkamp, Dr. Jul., Hugohütte b. Tarnowitz, Preuss. Oberachlesien.
[O.M.]
- Urech, Dr. F., Hessenbergerstr. 5, Tübingen. [O.M.]
- Urich, Dr. A., c. o. Urich & Son, Trinidad (Brit. West-India), Via
Southampton. [O.M.]
- Valente, Prof. Dr. L., R. Universita, Sassari (Sardegna). [O.M.]
- Valentiner, Dr. Frdr., Unterdörnerstr. 16^a, Barmen. [O.M.]
- Valkenburg, J. J. van, Univers.-Laborat., Amsterdam. [A.M.]
- Vehrigs, Dr. Hugo, Unterer Palmhof, Unterstrass, Zürich. [O.M.]
- Veith, Dr. Alex., Beamter der Fiumaner Mineralöl-Raffinerie-Gesell-
schaft, Fiume. [A.M.]
- Venable, Prof. Dr. F. P., Chapel Hill, University of North Carolina,
U. S. A. [O.M.]
- Vennersten, Axel, Borås, Schweden. [A.M.]
- Venzaghi, Pietro, Busto-Arsizio (Italia). [O.M.]
- Vetter, Alex., Reichsstr. 15, Dresden. [A.M.]
- Vicari, Ed., Chemiker, 1 Via Cavour, Mantua. [O.M.]
- Viefhaus, A., Techniker, Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
- Viereck, G., Chemiker, Adr.: Chem. Fabrik, vormals Hofmann
u. Schoetensack, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Vierthaler, Aug., Professor an der Akademie f. Handel u. Nautik,
Triest. [O.M.]
- Vignon, Dr. Léo, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon. [O.M.]
- Virchow, Dr. C., Kesselstr. 25, Berlin N. [O.M.]
- Vischer, S., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
- Voeller, Dr. Fr., Königstr. 33, Elberfeld. [O.M.]
- Voeltzkow, Dr. M., Ritterstr. 15, Stassfurt. [O.M.]
- Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld. [O.M.]
- Vogel, Professor Dr. A., Jägerstr. 7, München. [O.M.]
- Vogel, Dr. H. W., Prof. a. d. Techn. Hochschule, Magdeburgerstr. 20,
Berlin W. [O.M.]
- Voges, Emil, Magdeburger Bahnhof, Coethen. [A.M.]
- Vogt, G., Chimiste, Manufacture nationale, Sèvres (Seine et Oise),
France. [O.M.]
- Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze. [O.M.]
- Voigt, Rich., Physical.-chem. Inst. d. Univers., Leipzig. [O.M.]
- Voit, Prof. Dr. C. v., Physiolog. Inst., München. [O.M.]
- Voit, Dr. Erwin, Assist. a. physiol. Institut, München. [A.M.]

- Volhard, Prof. Dr. J., Universität, Halle a. S. [O.M.]
- Völker, Prof. Dr. A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London.
[L.M.]
- Völker, Dr. O., Staatslaboratorium d. Ministeriums, Belgrad, Serbien.
[O.M.]
- Vollmar, Dr. Gust., Biedenkopf, via Cassel. [O.M.]
- Vollrath, F., Assistent, Polytechnikum, Karlsruhe. [O.M.]
- Volney, Dr. L. W., Mill House, Toms River, New Jersey. [O.M.]
- Volz, O., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
- Vorbach, Emil, Hüttenmeister der Adalberthütte, Kladno, Böhmen.
[O.M.]
- Vormbaum, F., Ernststr. 7, Elberfeld. [O.M.]
- Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Gerberstr. 11, Altona. [O.M.]
- Voswinckel, Dr. Hugo, Bülowstr. 77 part., Berlin W. [O.M.]
- Waage, Dr. Alfred, Gr. Steinstr. 32 III, Halle a. S. [O.M.]
- Waas, Dr. Eugen, Carlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]
- Wachendorff, Dr. Carl, Herrngartenstr. 3 part., Wiesbaden. [O.M.]
- Wachs, Friedr., Adr.: L. Fadum, Mühlstr. 18, Darmstadt. [O.M.]
- Wachtel, Gregor, Assistent a. technolog. Inst., St. Petersburg. [A.M.]
- Wachter, Vincenz, cand. chem., Würzburg. [O.M.]
- Wack, E., Ludwigstr. 19, Freiburg i. B. [A.M.]
- Wacker, Georg, Chimiste, Hôtel Borno, Cernay, Elsass. [O.M.]
- Wacker, Leonhard, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München.
[A.M.]
- Wagner, Dr. Frdr., K. Kreis-Landwirtschaftsschule, Lichtenhof bei
Nürnberg. [O.M.]
- Wagner, Prof. Georg, Nowaja Alexandria, Gouv. Lublin. [O.M.]
- Wagner, Julius, Zeitzerstr. 20^b, Leipzig. [O.M.]
- Wagner, Dr. Paul, Zuckerfabrik, Quedlinburg. [O.M.]
- Wagner, Reinh., cand. phil., Dresdner Str. 3 I, Leipzig. [O.M.]
- Wagner, Dr. Rich., Einumerstr. 5, Hildesheim. [O.M.]
- Wahl, Alfred, Neuwied. [A.M.]
- Wahl, Dr. Rob., care of Wahl Bro's, 288 Randolphstreet, Chicago,
U. S. A. [O.M.]
- Walder, Dr. Hans, Unterstrass, Zürich. [O.M.]
- Waldstein, Dr. M. E., Broadway 545, New-York. [O.M.]
- Waldthausen, W. Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling bei Cöln.
[O.M.]
- Walker, J. Friedr., Sidney College, Cambridge, England. [L.M.]
- Wallach, M., Cölnischestr. 9, Cassel. [A.M.]
- Wallach, Prof. Dr. Otto, Univ.-Laborat., Bonn. [O.M.]
- Waller, Prof. Dr. Elwyn, Corner 4th Avenue, 49 Street, New York,
U. S. A. [O.M.]
- Waller, F. G., Gistfabrik, Delft. [O.M.]

- Wallin, Karl, Assistent a. Univers.-Laboratorium, Lund (Schweden).
[O.M.]
- Walter, Johann, Chemiker, Adr. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Walter, V., Techn. Hochschule, Stuttgart. [A.M.]
- Waltz, Gustav, Auerbach i. Hessen. [O.M.]
- Wanstrat, Dr. R., Ingenieur der Maatschappy voor Chemische Industrie, Achterweg 4, Amsterdam. [O.M.]
- Warder, Prof. R. B., Purdie University, Lafayette, Indiana, U. S. A.
[O.M.]
- Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheker, Schleswig. [O.M.]
- Warth, Constantin, Biebererstr. 30, Offenbach a. M. [O.M.]
- Wartha, Prof. Dr. Vinc., Josefs-Polytechnikum, Budapest. [O.M.]
- Wassermann, Dr. Max, 17 Rue de Phalsbourg, Paris. [O.M.]
- Wassmann, Dr. Theodor, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [A.M.]
- Watróbski, J., Adr. Vaucher, Brylinski & Co., Troyes, Dep. Aube, France. [O.M.]
- Watson, Wm. H., Chem. Lab., The Folds, Bolton, Lancashire (Engl.).
[O.M.]
- Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.
[O.M.]
- Weber, Dr. A., Assistent am chem. Univ-Labor., Zürich. [O.M.]
- Weber, Felix, Chemiker b. Hrn. Schaeffer, Lalance & Co., Pfstadt b. Mülhausen. [A.M.]
- Weber, H., Urbis b. Wiesserling (Elsass). [A.M.]
- Weber, M., Adr.: Maison d'Acher, Barcelona. [A.M.]
- Websky, Prof. Dr. C. F. M., Lützowufer 19^b, Berlin W. [O.M.]
- Weddige, Dr. A., Prof. a. Univers.-Laborat., Liebigstr. 29, Leipzig.
[O.M.]
- Weger, Dr. Felix, Agricult.-chem. Univ.-Laborat., Königsberg i. Pr.
[O.M.]
- Wegscheider, Dr. Rud., Gartenstr. 171 IV l., Berlin N. [O.M.]
- Weibull, Kristian Oscar Mats, Ph. Dr., Assistent u. Docent a. d. Univers., Lund. [A.M.]
- Weidel, Dr. Hugo, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
- Weigand, Dr. B., Oberlehrer, Realgymnasium, Gebweiler. [O.M.]
- Weigelt, Director Dr. C., Rufach i. Els. [A.M.]
- Weil, Fr., Ing., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris. [O.M.]
- Weil, Hugo, Apfegasse 2, Erlangen. [A.M.]
- Weiland, Dr. W., Zuckersiederei, Gutsdorf i. Schl. [O.M.]
- Weiler, Dr. Julius, Ehrenfeld. [O.M.]
- Weiler, Rob., Venloerstr. 65, Ehrenfeld. [O.M.]
- Weill, Alfred, Chemiker, Adr.: Mr. Degermann, St. Croix aux Mines, Elsass. [O.M.]

- Wein, Dr. Ernst, Assistent a. d. landw. Versuchsstat., Louisenstr. 46, München. [O.M.]
- Weinberg, Dr. Arthur, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Weingärtner, Ed., Chemie-Schule Mülhausen i. Els. [A.M.]
- Weinig, Moritz, Buchgasse 2, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Weinmann, Joh., Chemiker, Adr. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Weinstein, Ludwig, Chem. Inst., Strassburg i. E. [O.M.]
- Weirich, Julius, chez Mess. Ehrhardt, Heimpel & Krüger à Béziers (Hérault, France). [O.M.]
- Weiske, Prof. Dr. H., Moltkestr. 18 II, Breslau. [O.M.]
- Weiss, G., Chemiker, 90 Hudson Avenue, Albany, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Weiss, J., Württemberg. Cattun-Manufactur, Heidenheim. [O.M.]
- Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Zossen. [O.M.]
- Weitz, L., Hottinger Vorstadt, Ritterstr. 1, Zürich. [A.M.]
- Weller, Dr. Albert, Chininfabrik von C. Zimmer, Sachsenhausen, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Weller, Dr. H., Neckarstr. 16, Darmstadt. [O.M.]
- Wellington, Ch., Bürgerstr. 15ⁿ, Göttingen. [O.M.]
- Welsh, William, Labor. d. Acad. d. Wissenschaften, München. [A.M.]
- Weltz, Heinr., Eisenbahnstr. 33, Freiburg i. B. [A.M.]
- Wendel, Richard, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Wenghöfer, Dr. Ludw., Neumarkt 16 II, Leipzig. [O.M.]
- Werner, E., 66 Rue Monge, Paris. [O.M.]
- Werner, Emil, Cand. chem., Löhningen (Ct. Schaffhausen), Schweiz. [O.M.]
- Werner, Dr. H., Fabrikdirigent, Kastrup b. Kopenhagen. [O.M.]
- Wertheim, Steph., Brandenburgstr. 72/73, Berlin S. [A.M.]
- Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien IV. [O.M.]
- Weskott, Friedrich, Briller-Str. 46, Elberfeld. [O.M.]
- West, Dr. Paul, Adr.: F. W. Berk, Stassfurt. [O.M.]
- Westenberger, B., Chem. Laboratorium d. Polytechnicums, Zürich. [A.M.]
- Westphal, Dr. O., Hauptmann a. D., Flensburg. [O.M.]
- Weyl, Dr. Theodor, Lützowstr. 88 I, Berlin W. [L.M.]
- Weyl, Dr. W., Genthiner Str. 21, Berlin W. [O.M.]
- Wheeler, Prof. C. Gilbert, 81 Clark Street, Chicago, U. S. A. [O.M.]
- Wibel, Dr. Ferd., Domstr. 5, Hamburg. [O.M.]
- Wichelhaus, Dr. H., Prof. a. d. Univers., Technol. Institut, Schlachtgasse, Berlin NW. [O.M.]
- Widman, Dr. O., Universität Upsala, Schweden. [O.M.]
- Widmann, Dr. Eduard, Lindenstr. 33, Pasing b. München. [O.M.]

- Wiegand, Eug., Assist. a. chem. Lab. d. Technol. Institut., St. Petersburg. [O.M.]
- Wieland, Joh., Chem. Labor. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]
- Wiesinger, Dr. H., Wetzlar. [O.M.]
- Wigman, Dr. L. W. Th., Lehrer H. B. S., Goes (Zeeland). [O.M.]
- Wild, Eg., Dreikönigsgasse 52, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Wilde, P. de, Prof. de l'école militaire, 42 Rue Traversière, Brüssel. [O.M.]
- Wiley, Dr. Harvey W., Prof. Washington D. C. Department of Agriculture. [O.M.]
- Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig. [O.M.]
- Wilkins, Dr. Ross., 621 Jefferson Avenue, Detroit, Michigan. [O.M.]
- Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [O.M.]
- Willgerodt, Prof. Dr. C., Universität, Freiburg i. Br. [O.M.]
- Williams, John, F. C. S., Adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London. [O.M.]
- Williams, M. Whitley, Town Hall, Kensington, London W. [O.M.]
- Williams, W. Carleton, Firth College, Sheffield, England. [L.M.]
- Williamson, Prof. Dr. Al., F. R. S., University College, London WC. [E.M.]
- Willm, Prof. Dr. E., Rue des Fleurs, Lille. [O.M.]
- Wilm, Dr. Theodor, Gr. Officiersstr., Haus 16, Quartier 8, St. Petersburg. [O.M.]
- Wingham, Arthur, The Broughton Copper Works, Manchester. [O.M.]
- Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren. [O.M.]
- Winkelmann, C., Claus' Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
- Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Berggrath, Freiberg i. S. [O.M.]
- Winssinger, Camille, Ingénieur, rue Hôtel des Monnaies 64, Bruxelles. [O.M.]
- Winther, Dr. A., Anilinfarbenfabrik v. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [L.M.]
- Wirth, Dr. Ernst, Chem. Lab., Friedrichstr. 8 I, Stuttgart. [O.M.]
- Wischin, Dr. G., Tentelew'sche chem. Fabrik, Fonarni 3, St. Petersburg. [O.M.]
- Wislicenus, Prof. Dr. J., Universität, Würzburg. [O.M.]
- Wislicenus, Wilh., Augustenstr. 24 II, München. [A.M.]
- Wisser, Lieut. John P., U. S. Army., Fort Monroe, Virginia. [A.M.]
- Witt, Constantin v., Milchstr. 9, Freiburg i. B. [A.M.]
- Witt, Dr. Otto N., Mannheim, E 8, No. 13. [O.M.]
- Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock i. M. [O.M.]
- Wittenberg, Dr. Max, Dünaburg, Russland. [O.M.]

- Wittenstein, Dr. Ed. G., Adr. Gustav Wittenstein, Barmen. [O.M.]
 Wittich, O., Eisenbahnstr. 32, Freiburg i. B. [A.M.]
 Wittmack, Charles A., Labor. d. Acad. d. Wissenschaften, München.
 [A.M.]
 Wleugel, Severin, Salzstr. 23^r I, München. [O.M.]
 Woge, Dr. W., Hann. Papierfabrik, Gronau a. Leipe. [O.M.]
 Wohl, Alfred, Friedrichstr. 131^a, Berlin N. [A.M.]
 Wohlwill, Dr. Emil, Hansastr. 16, Hamburg. [O.M.]
 Wójeik, Dr. Joh., Adr. Ph. Barthels-Feldhoff, Barmen-Wupperfeld.
 [O.M.]
 Wolf, Dr. Alfred, c. o. Cleveland chem. Works, Middlesbrough o/Tees.
 [O.M.]
 Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware, U. S. A. [O.M.]
 Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik v. H. Trommsdorff, Erfurt. [O.M.]
 Wolff, Prof. H., Technicum, Winterthur, Canton Zürich. [O.M.]
 Wolff, Dr. Jos., Biebrich. [O.M.]
 Wolff, Dr. L., Chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. Els. [O.M.]
 Wolff, Dr. Walther, Französischestr. 13 III, Berlin W. [O.M.]
 Wolffhügel, Dr. Gust., Reg.-Rath, Charitéstr. 5, Berlin NW. [O.M.]
 Wollny, Dr. R., Broerstraat 10B, Nymwegen (Holland). [O.M.]
 Wolman, St., Civilingenieur, Kandern. [O.M.]
 Wolters, Dr. W., Chem. Fabrik, Eimergraben b. Barmen. [O.M.]
 Wölz, Dr. Adolf, Chemiker, Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
 [O.M.]
 Woodcock, Reginald Cowdell, 14 Ferndale Road, Clapham, Lon-
 don SW. [O.M.]
 Woringer, Dr. L., Fischerstaden 7, Strassburg i. E. [O.M.]
 Wörten, Heinrich, Chemiker, Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
 Wöschler, Adolf, Landau i. Pf. [A.M.]
 Worms, Rud., Gitschinerstr. 90 I, Berlin SW. [O.M.]
 Wrampelmeier, T. J., Chem. Institut, Strassburg. [A.M.]
 Wright, Lewis J., F. Ch. S., Gas Department, Nottingham. [O.M.]
 Wroblewsky, Dr. E., Sabalkansky Prospect 2/4 Q. 46, St. Peters-
 burg. [O.M.]
 Wryht, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, Paddington,
 London W. [O.M.]
 Wülffing, Dr. Carl, Dirigent d. Chem. Fabrik, Haan. [O.M.]
 Wunder, Prof. Dr. G., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule,
 Chemnitz i. S. [O.M.]
 Wunder, Justin, 31 Wöhrderhauptstr., Nürnberg. [O.M.]
 Wundt, Dr. E., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Wurster, Dr. C., Adr. L. Dejonge & Co., 71/73 Duane Street, P. O. B.
 2553, New-York. [O.M.]
 Würthle, Alfred, Ständehausstr. No. 1, Karlsruhe. [A.M.]

- Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris. [E. M.]
 Wüsten, Dr. Mich., Ostwall 37, Crefeld. [O. M.]
 Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thana i. E. [O. M.]
 Young, Sydney, University College, Bristol. [O. M.]
 Zagoumenny, Alex., Assist. a. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch.,
 St. Petersburg. [O. M.]
 Zander, Dr. A., Besselstr. 3, Königsberg i. Pr. [O. M.]
 Zanoni, Giuseppe, Ing., Adr. Raff. Ligure Lomb., S. Martino b.
 Verona. [O. M.]
 Zarniko, Dr. H., Farbenfabriken, Elberfeld. [O. M.]
 Zecchini, Dr. Mario, Assist. a. landw. Laborat, Via Ospedale 32, Turin.
 [O. M.]
 Zehbel, G., Chem. Fabrik v. J. D. Bieber, Uhlenhorst b. Hamburg.
 [O. M.]
 Zehenter, Josef, Assistent, Universitäts-Laboratorium, Czernowitz.
 [O. M.]
 Zickendraht, Dr. Ernst, Butirki, Haus Siegle, Moskau. [O. M.]
 Ziegeler, Hein., Bar. v., Zuckerfabrik Domersleben b. Magdeburg,
 Bahnhof Hadmersleben. [O. M.]
 Ziegler, Henri, Friedrichstr. 19, Erlangen. [O. M.]
 Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M. [O. M.]
 Ziegler, Jos., Chemiker, Hauptstr., Höchst a. M. [O. M.]
 Zierold, Dr. Georg, Köpenickerstr. 144, Berlin SO. [O. M.]
 Zimmermann, Dr. C., Deisterstr. 1, Hameln. [O. M.]
 Zimmermann, Dr. Clemens, Gabelsbergerstr. 3, München. [O. M.]
 Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch-Str. 7, London EC.
 [L. M.]
 Zimmermann, Dr. Julius, Kleinwanzleben, Prov. Sachsen. [O. M.]
 Zimmermann, Dr. Robert, Chem., Adr.: Monnet & Co., La Plaine
 b. Genf. [O. M.]
 Zincke, Prof. Dr. Th., Marburg i. H. [O. M.]
 Zingg, Herrmann, 41 Deystreet, New York. [A. M.]
 Zinggeler, Rudolf, stud. chem., Ecole de Chimie, Genf. [O. M.]
 Ziurek, Dr. O., Oranienstr. 127, Berlin SW. [O. M.]
 Zmerzlikar, Franz, Theerprodukten-Fabrik, Angern b. Wien. [O. M.]
 Znatowicz, Bronislaus, Assist. a. Univ.-Laborat, Warschau. [O. M.]
 Zoeller, Prof. Dr. Ph., Geh. Reg.-Rath, Laudongasse 17, Wien VIII.
 [O. M.]
 Zorn, Dr. W., Gaisbergstr. 17, Heidelberg. [O. M.]
 Zuber, Eugène, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A. M.]
 Züblin, Dr. Heinr., Adr.: Signori Schaefer, Wenner & Co., Fratte
 di Salerno, presso Napoli. [O. M.]
 Züblin, Dr. Julius, Adr.: K. Oehler, Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M.
 [O. M.]

Zuntz, Prof. Dr. N., Chausséeestr. 114 III, Berlin N. [O.M.]
 Zulkowsky, Prof. Dr. Karl, Eichhornngasse 28, Brinn. [O.M.]
 Zürcher, Charles, Maison Boeringer, Zuroker & Co., Epinal. [A.M.]
 Zwanziger, Georg, Karolinerst. 411, Ansbach. [O.M.]
 Zwehl, G. v., Augustenstr. 47. München. [O.M.]
 Zwerinzew, Leonidas, 11 Leschtukoff Pereulok, Qu. 20, St. Peter-
 burg. [O.M.]
 Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Alt-Moabit 122, Berlin N.W.
 [O.M.]
 Zwick, J., Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]

Zusammenstellung.

Der Gesellschaft gehören an:

A. Ehren-Mitglieder	17
B. Lebenslängliche Mitglieder	79
C. Ordentliche Mitglieder	2151
D. Ausserordentliche Mitglieder	360
	<hr/>
	Summa 2607

Die HH. Mitglieder werden dringend gebeten, alle geschäftlichen Mittheilungen direct an das Secretariat, Berlin NW., Georgenstr. 34/36, gelangen zu lassen, um Unregelmässigkeiten in der Versendung der »Berichte« vorzubeugen.

