Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1884

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

SIEBENZEHNTER JAHRGANG.

No. 7.

(Ausgegeben am 12. Mai.)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1884.

Auszug aus der Geschäftsordnung.

Von den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft« erscheint mit Ausnahme der Monate August und September, am zweiten und vierten Montag eines jeden Monats in der Regel je ein Heft.

Die Berichte enthalten: 1) Protocolle der Gesellschaft- und Vorstands-Sitzungen, 2) Mittheilungen von Mitgliedern und Nichtmitgliedern der Gesellschaft, 3) Referate über die ausserhalb der Gesellschaft veröffentlichten chemischen Abhandlungen und 4) Referate über die im In- und Auslande genommenen chemischen Patente.

Die Verantwortlichkeit für ihre Mittheilungen tragen die Verfasser selbst.

Separatabzüge werden nur dann gegeben, wenn der Wunsch auf dem Manuscripte vermerkt ist.

Die Kosten der Uebersetzung von Abhandlungen, welche in fremden Sprachen eingehen, werden den Verfassern mit 3 ℳ pro Druckseite berechnet.

Es wird gebeten, alle bezüglichen Zusendungen an den Redacteur, Hrn. Prof. Dr. Ferd. Tiemann (Berlin N.W., Georgenstrasse 35), zu richten.

Die Mitglieder der Gesellschaft werden gebeten, geschäftliche Mittheilungen ausschliesslich an das Bureau der Gesellschaft, Berlin N.W., Georgenstrasse 35, zu adressiren.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst ersucht:

1) bei Anfertigung ihrer Manuscripte darauf Bedacht zu nehmen, dass Zweifel und Aufenthalt beim Lesen und Setzen derselben thunlichst erspart bleiben, daher die Blätter nur auf einer Seite zu beschreiben,

2) im Text ihrer Abhandlungen chemische Verbindungen möglichst mit Worten und nicht mit Formeln zu bezeichnen,

3) im Interesse der Raumersparniss alle chemischen Formeln soweit als irgend möglich horizontal zu schreiben.

Der Redacteur der »Berichte«.
Ferd. Tiemann.

Nach dem Vorstandsbeschluss vom 12. November 1882 wird das General-Register über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte in Zukunft den Mitgliedern der Gesellschaft gegen Einsendung von 20 Mark an den Schatzmeister, Herrn J. F. Holtz, Berlin N., Fennstrasse 11/12, überlassen.

Alle Zusendungen für die **Bibliothek** der Deutschen Chemischen Gesellschaft sind zu richten an Hrn. Dr. S. Gabriel, Berlin N., **Linienstrasse 127 I.**

Alle **Geldsendungen** (Jahresbeiträge etc.) sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn J. F. Holtz, Berlin N., Fennstr. 11/12 zu adressiren.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Mai 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Inhaltsangabe zu No. 7.

Referate.

Physiologische Chemie.

Analytische Chemie.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 28. April 1884.

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

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung schmerzlicher Verluste eröffnen zu müssen.

Seit die Gesellschaft zum letzten Male versammelt war, ist ein Koryphäe der chemischen Forschung, ein Gelehrter unserer Mitte entrückt worden, dessen Betheiligung an der Bewegung der Wissenschaft mehr als ein halbes Jahrhundert umfasst, und welcher selbst lange Zeit an der Spitze dieser Bewegung gestanden hat:

JEAN BAPTISTE ANDRÉ DUMAS

ist am 11. April zu Cannes aus dem Leben geschieden.

Es kann mir nicht in den Sinn kommen, dieser Trauerbotschaft schon heute ein Blatt der Erinnerung an die reiche Lebensarbeit des grossen Meisters einflechten zu wollen. Seine umfassende Wirksamkeit ist in unauslöschlichen Zügen dem Gedächtnisse der Fachgenossen eingeprägt. Keine Akademie, keine gelehrte Körperschaft, keine wissenschaftliche Gesellschaft, die nicht in Dumas einen Genossen verloren hätte. Unserem Vereine hat er seit 1868, also nahezu seit seiner Begründung, als Ehrenmitglied angehört.

Die Nachricht von Dumas' Tode hat seine Freunde fast unvorbereitet getroffen. Wohl waren ihm der Jahre viele geschenkt gewesen, weit über die Zahl hinaus, welche der Mehrheit der Sterblichen beschieden ist. Aber die Zeit schien spurlos an dem Manne vorübergegangen zu sein. Wohl hatte er sich von der experimentalen Forschung, welche die Wonne

seiner Jugend gewesen war, im Alter mehr und mehr zurückgezogen. Allein er hatte deshalb der Wissenschaft nicht Lebewohl gesagt. Wo immer in den weiten Grenzen des chemischen Arbeitsgebietes oder auf benachbartem Felde eine Frage von allgemeinem Interesse auftauchte, fanden wir ihn bis in die letzte Zeit hinein mit jugendlichem Feuer an der Discussion betheiligt, wo immer eine Aufgabe gestellt war, sei es in einer anderen Wissenschaft, sei es im Bereiche der Volkswirthschaft oder der öffentlichen Gesundheitspflege, für deren Lösung chemische Einblicke erwünscht erschienen, — stets waren die reiche Erfahrung, die unverwüstliche Arbeitskraft, das gereifte Urtheil, die unvergleichliche Beredsamkeit des Mannes für dieselbe zu freiester Verfügung. Seine Thätigkeit hatte sich geändert, nicht gemindert.

Im Anfange des verflossenen Winters glaubte er jedoch sich eine Erholung gönnen zu sollen. Auf den Rath seines Arztes entschloss sich Dumas zu einem, wie wir Alle dachten, vorübergehenden Aufenthalt in den lauen Lüften des heimischen Südens. Aber auch jetzt erschien dieser Entschluss mehr wie ein der liebevollen Sorge der Angehörigen gemachtes Zugeständniss, denn wie zwingende Nothwendigkeit. Seine Freunde rechneten mit Zuversicht auf die Widerstandsfähigkeit dieser eisernen Natur. Die Fernewohnenden nahmen kein Heft der »*Comptes rendus*«, keine Nummer des »*Bulletin*« in die Hand, ohne hoffnungsvoll zu spähen, ob Dumas das Amt des ständigen Secretärs wieder aufgenommen habe, ob er bei den Versammlungen der Gesellschaft, die ihn während vier Decennien, Jahr um Jahr, mit dem Präsidium betraut hatte, wieder als Vorsitzender erschiene. Aber sie sollten den Namen Dumas nicht wiederfinden. Wohl erklang die Antwort auf so viele Anfragen der Theilnahme, auf so viele Glückwünsche, welche auf der Schwelle des neues Jahres ihren Weg nach dem südlichen Frankreich fanden, noch immer hoffnungsvoll genug, allein dieses reiche Leben ging gleichwohl bereits unaufhaltsam seinem Ziele entgegen.

Mit Dumas ist der letzte der grossen chemischen Forscher von dem Schauplatze abgetreten, welche den während des dritten und vierten Decenniums in das Gebiet der chemischen Erscheinungen Eindringenden so lange als Landmarken gedient haben, nach denen sie ihren Curs steuerten.

Auf die jüngere Generation der Fachgenossen können Namen wie Liebig und Wöhler, wie Mitscherlich, Rose und Magnus, wie Faraday und Graham, wie Regnault und Dumas begreiflich nicht denselben Zauber üben, mit dem sie uns Aeltere erfüllen. Die ragende Gestalt des Mannes, dem diese Worte der Dankbarkeit und Bewunderung gewidmet sind, erscheint eine andere in den Augen des niedergehenden als des aufstrebenden Forschergeschlechts.

Geraume Zeit hindurch hat der König des Waldes, allseitig bis in die weiteste Entfernung hin die Blicke fesselnd, sein Haupt über die Wipfel der Nachbarbäume erhoben. Aber schon ist der junge Wald emporgeschossen, schon fehlt es nicht an hochgewachsenen Stämmen in der Umgebung. Man könnte glauben, der Riese sei kleiner geworden; aber jetzt, nachdem er verschwunden, zeigt uns die Lücke, die er gelassen, wie tief seine Wurzeln den Boden durchsetzten, wie weit sich nach allen Seiten hin seine Aeste verzweigten, wie hoch sein Gipfel in die Lüfte ragte!

Es liegt mir leider die traurige Pflicht ob, der Gesellschaft noch einen zweiten schweren Verlust mitzutheilen.

Am 21. April ist

Dr. ADOLF VON BRÜNING

in der Blüthe der Jahre dahingeschieden.

Durch seinen frühen Tod hat die chemische Industrie unseres Vaterlandes einen ihrer ausgezeichnetsten Vertreter verloren. Dr. v. Brüning war Mitbegründer des grossartigen Etablissements für die Erzeugung von Theerfarbstoffen, welches unter der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main sich schnell einen Weltruf erobert hat. An der bewunderungswürdigen Entwickelung dieses vielgegliederten Organismus' hat Dr. v. Brüning einen hervorragenden Antheil gehabt. Die Höchster Farbwerke gelten allgemein als eine Musteranstalt, sowohl was wissenschaftliche Führung und technische Leitung als auch was die im Interesse der Arbeiter umsichtig getroffenen sanitären Vorkehrungen anlangt.

Die Stellung an der Spitze eines so umfassenden industriellen Unternehmens, die Ueberwachung einer Fabrikation, welche in fortlaufender Umwandlung begriffen ist, in welcher, man kann sagen, der Wechsel als einzige Constante erscheint, hätten, sollte man denken, die ganze Arbeitskraft des hervorragenden Mannes in Anspruch nehmen müssen. Allein Dr. v. Brüning ist im Stande gewesen, gleichzeitig noch in anderen Richtungen thätig zu sein. Ein warmer und verständnissvoller Kunstfreund, hat er den Bestrebungen unserer Zeit, dem Kunstgewerbe wieder einen Boden zu gewinnen, die lebhafteste Theilnahme entgegengebracht und sich namentlich als Vorsitzender des Gewerbe-Museums in Frankfurt a. M. um die Verwirklichung dieser Bestrebungen ausgezeichnete Verdienste erworben. Nicht minder fruchtbringend ist die politische Wirksamkeit gewesen, welche er geübt hat. Von seinen Mitbürgern mit einem Reichstagsmandate betraut, hat er während einer Reihe von Jahren an den Verhandlungen dieser Körperschaft einen thätigen Antheil genommen. Wo immer wirthschaftliche Fragen zu beantworten waren, in allen Discussionen zumal, welche die Regelung der Arbeiterverhältnisse betrafen, sind die ausgebreitete Sachkenntniss, der scharfe Blick, die reiche Erfahrung des Mannes der Berathung in dankenswerther Weise zu Gute gekommen.

Von der Gesammtheit der Fachgenossen hochgeschätzt, von zahlreichen Freunden werth gehalten, von seinem Kaiser geehrt, hat der so früh Vollendete in den verschiedensten Kreisen eine Lücke hinterlassen, welche lange und schmerzlich empfunden werden wird.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der beiden Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

R. M. Lewis, M. A., Cambridge;
Eugen Bergeat, Passau;
Dr. Eugen Prior, Dr. Kopp, } Nürnberg;
Alphonse Lamal, Lourain;
Howard V. Frost, George R. Underwood, Ferd. J. Smith, Charles O. Prescott, } Boston;
Dr. O. Sigel, Stuttgart;
S. Eliasberg, H. Engelhardt, } Aachen;
J. Bongarten, Herzogenrath;
James Dobbie, M. A., Glasgow;
Hermann Schmidt, Cambridge;
A. Verneuil, G. Ponchet, } Paris.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

R. Nahnsen, cand. phil., chem.-analyt. Labor. d. Polytechn. Zürich (durch V. Meyer und H. Kreis);
Rudolf Dienold, Chemiker, Marchettigasse 3, Wien IV (durch W. Suida und L. Liechti);
Edouard Thomas, Garrat Lane Chemical Works Pooting, London S.W. (durch E. Nölting und O. N. Witt);
Joseph Philip Grabfield, Univers. of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, U. S. A. (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);
J. Coutts, H. E. Brothers, } Owens College, Manchester [England] (durch H. E. Roscoe und Watson Smith);
Dr. W. Bott, H. Baker, G. H. Bailey, D. S. Macnair, A. J. Mason, D. E. Jones, } Owens College, Victoria University, Manchester [England] (durch H. E. Roscoe und L. Claisen);
Carl Stickel, Assist. f. Chem. am Kgl. Polytechn. Stuttgart (durch C. Marx und G. Rumpf);
Dr. Petri, Görbersdorf (durch Ferd. Tiemann und Eug. Sell);

Ernst Twitchell, Assist. i. Univers.-Labor. Cincinnati, Ohio, U. S. A (durch Ferd. Tiemann und T. H. Norton);
Dr. R. Hornberger, Vorst. d. forstchem. Labor. Hann. Münden (durch Ferd. Tiemann und E. Baumann);
A. Marksthaler, stud. chem., Jägerstr. 36/O, München (durch E. Dieckhoff und J. Biedermann);
Wm. B. Phillips, Ph. Dr., Wilmington, N. C., U. S. A. (durch F. P. Venable und J. L. Howe);
Gaetano Magnanini, via Maraldo 16, Modena (durch R. Schiff und A. Pinner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1884. No. 4.
123. Geological and natural history survey of Canada. Report of progress for 1880—81—82. With maps. Montreal 1883.
144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Vol. II No. 3 u. 4. Torino.
27. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1883. (R. v. Wagner, fortges. von Ferd. Fischer.) Leipzig 1884.
480. Fischer, Ferd., Taschenbuch für Feuerungstechniker. Stuttgart 1883.
481. Meyer, Lothar. Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik. 5. Aufl. Breslau 1884.
482. Алексѣвъ, П. Органическая химія. Кіевъ 1884.
1555. Palmieri, L. e A. Oglialoro. Sul terremoto dell' isola d'Ischia della sera del 28 luglio 1883. Sep.-Abdr.
1556. Tanakadate, A., R Fujisawa and S. Tanaka. Measurement of the force of gravity at Sapporo (Yesso). Tôkiô 1882.
1619. American Institute of Mining Engineers. 11 Sep.-Abdr.
1620. Egger, E. Erster Rechenschaftsbericht des Chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen etc. Mainz 1884.
1621. Ladenburg, Albert. Die kosmischen Consequenzen der Spektralanalyse. Kiel 1884.
1622. Meldola, Raphael. Researches on secondary and tertiary azo-compounds. Sep.-Abdr.
1623. Oglialoro, A. Sullo solfo delle fumarole di Montecito nell' Isola d'Ischia. Sep.-Abdr.
1624. Pawlewski, Bronislaw. Kilka uwag o nafcie galicyjskiéj. — Oznaczenie chloru, bromu i jodu w mięszaninach. Sep.-Abdr.
1625. Schwalbe, B. Die wissenschaftliche und technische Nomenklatur in Beziehung zur Vorbildung. Berlin 1884.
1626. Smith, Watson. Analytical examination of tars. Sep.-Abdr.
1627. Weltz, Heinrich. Ueber einige Abkömmlinge der Chlornitrobenzole. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1884.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

239. Theodor Curtius: Ueber Diazo- und Diazoamidoverbindungen der Fettreihe.

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

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten habe ich der Gesellschaft mitgetheilt [1]), dass durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren Glycocolläthyläther ein Körper entsteht, welcher seiner Zusammensetzung nach als ein durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser gebildetes Derivat des salpetrigsauren Glycocolläthers betrachtet werden kann und das Verhalten einer Diazoverbindung zeigt.

Die weiter geführte Untersuchung hat nun gelehrt, dass dieser Körper unzweifelhaft als Diazoessigäther aufgefasst werden muss, das heisst als Essigäther, in welchem zwei Wasserstoffatome des Methyls der Essigsäure durch ein Doppelatom dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt sind.

Die Arbeiten über diesen Gegenstand, namentlich über die zahlreichen sich daran knüpfenden Folgerungen sind heute keineswegs schon abgeschlossen; da aber dazu voraussichtlich noch längere Zeit erforderlich sein wird, möchte ich in nachstehenden Zeilen doch schon einige Resultate in Kürze mittheilen, indem ich mir vorbehalte dieselben später in ausführlichen Abhandlungen zur Publikation zu bringen.

Die oben genannte Reaktion ist eine allgemeine. Glycin, Alanin, Tyrosin, Leucin, Amidomalonsäure, Asparaginsäure zeigen gleiches Verhalten, wenn man die Chlorhydrate ihrer Aether mit salpetrigsaurem Natron behandelt. Man gewinnt gelbe Oele, welche Diazoverbindungen derjenigen Säureäther sind, die den zur Reaktion angewandten Amidosäureäthern zu Grunde liegen. Ob Diazopropionsäure-, Diazobernsteinsäureäther u. s. w. aus den Nitriten der zugehörigen Amidosäureäther, wie Diazoessigäther aus salpetrigsaurem Glycocolläther, durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser hervorgeht, konnte noch nicht festgestellt werden. Die als Ausgangsmaterial dienenden Verbindungen der Aether von Amidosäuren mit Mineralsäuren sind mit Ausnahme der salzsauren Glycinäther noch fast gar nicht gekannt und zum Theil schwer zugänglich.

Diazoessigäther — die Methyl-, Aethyl-, Amylverbindung wurde untersucht — entsteht thatsächlich aus salpetrigsaurem Amidoessigäther durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Man kann nämlich die salpetrigsauren Salze der Amidosäureäther selbst mit Leichtigkeit darstellen, indem man die salzsauren Aether in trocknem Aether suspendirt, mit Silbernitrit schüttelt und das abge-

[1]) Diese Berichte XVI, 2230.

schiedene Chlorsilber mit kaltem, absolutem Alkohol auszieht. Verdunstet man den letzteren im Vacuum, so erhält man z. B. vom Glycinäthyläther ausgehend grosse, farblose Krystalle, welche die Zusammensetzung des salpetrigsauren Glycocolläthers,

$$NOOH.NH_2CH_2COOC_2H_5,$$

zeigen. Auf Zusatz von stärkeren Säuren entwickelt dieser Körper salpetrige Säure. Ueberlässt man denselben aber kurze Zeit sich selbst, oder erwärmt man ihn auf etwa 50°, oder destillirt man ihn mit Wasserdämpfen, so geht er unter Abspaltung von Wasser quantitativ in die Diazoverbindung $CH.NNCOOC_2H_5$ über. Die grossen, wasserhellen Prismen verschwinden im Vacuum über Schwefelsäure ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen, indem die Spaltungsprodukte: Wasser und Diazoessigäther sich rasch verflüchtigen. Dabei entsteht aber nicht etwa zunächst eine Diazoverbindung, welche sich von dem Nitrit des Glycinäthers durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ableitete. Der Rest der trübe gewordenen und gänzlich verwittert aussehenden Krystalle besass immer noch genau die Zusammensetzung des salpetrigsauren Glycocolläthers: $C_4H_{10}N_2O_4$.

Die Verschiedenheit zwischen der Constitution des Diazoessigäthers und des Diazobenzols findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

$$\begin{array}{c} CHN:N \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH_2N:NOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

I. Diazoessigäther — II. Hypothetischer Diazoessigäther (Nach Analogie des hypothetischen Diazobenzols).

Beim Diazoessigäther I sättigen die beiden freien Affinitäten des Stickstoffdoppelatoms (N:N) zwei Affinitäten des Methylkohlenstoffs der Essigsäure, bei der hypothetischen Verbindung II dagegen nur eine, während die andere noch freie Affinität des Stickstoffs durch ein Hydroxyl befriedigt wird. Man kann sich vorstellen, dass die Diazoverbindungen der Fettsäureäther dieser innigeren Vereinigung der beiden Stickstoffatome mit dem Kohlenstoff des Methyls der Essigsäure ihre auffallende Beständigkeit verdanken. Diese Beständigkeit geht so weit, dass die Diazoessigäther in ganz reinem Zustande bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt destillirt werden können [1]). So

[1]) Man darf diese Versuche nur mit Quantitäten von 2—3 g anstellen und muss dabei das Fraktionirkölbchen im Oelbad erwärmen. Als dasselbe über freier Flamme erhitzt wurde, gingen etwa ⅔ des Inhalts bei constantem Siedepunkt über, der Rest explodirte plötzlich, jedoch ohne einen besonders heftigen Stoss nach unten auszuüben; nur die Vorlage wurde weggeschleudert. So lange aber die Verbindungen noch nicht durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt sind, sind sie viel unbequemer zu handhaben. Eine grössere Menge Diazoessigsäureäthyläther verpuffte zum Beispiel beim Abdestilliren des als Lösungsmittel dienenden Aethers, bevor die Temperatur der Flüssigkeit auf 70° gestiegen war.

siedet Diazoessigsäureäthyläther unter 721 mm Luftdruck konstant bei 143° C.

Der Umstand, dass beim Destilliren von Diazoessigäther mit Wasserdämpfen 85—90 pCt. der angewandten Menge unzersetzt übergehen [1]), ermöglichte es die Methode zur Darstellung dieses Körpers derartig zu vervollkommnen, dass sich aus salzsaurem Glycocolläther bis zu 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Diazoessigäther gewinnen lassen.

Tritt Diazoessigäther mit anderen Körpern in Reaktion, so bleibt nur in seteneren Fällen der Stickstoff intakt. Die weitaus meisten Processe beginnen damit, dass die beiden Stickstoffatome abgespalten werden. Hierdurch werden zwei Affinitäten am Methylkohlenstoffatom der Essigsäure frei, welche nun durch den zur Reaktion verwandten Körper meist auf vorherzusehende, zuweilen auf unerwartete Weise besetzt werden.

In allen Fällen, in denen Wasser entweder zugegen ist, oder wenigstens die Elemente des Wassers aus der zugebrachten Verbindung beschafft werden können, bilden sich Körper, welche ihre Constitution von der Glycolsäure ableiten. So gelangt man z. B. durch Einwirkung von organischen Säuren: Eisessig, Benzoësäure, Hippursäure glatt zu Acetyl-, Benzoyl-, Hippurylglycolsäureäthern. Diese Processe, wie überhaupt fast alle diejenigen, bei welchen organische Verbindungen auf Diazoessigäther einwirken, vollziehen sich erst bei höherer Temperatur, dann aber mit grosser Heftigkeit.

Die meisten anorganischen Körper, wie die Halogene und Mineralsäuren, wirken dagegen schon in der Kälte mit äusserster Energie auf Diazoessigäther ein. Ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure bewirkt beispielsweise eine heftige Detonation. Chlor, Brom und Jod erzeugen die entsprechenden, doppelt halogenisirten Essigäther. Wasserstoffsäuren liefern in wässriger Lösung neben den chlorirten, bromirten etc. Essigäthern immer Glycolsäureäther. Fluorwasserstoff giebt sogar ausschliesslich Glycolsäure- oder Diglycolsäureäther, je nachdem mehr oder weniger Wasser bei der Reaktion zugegen ist. Leitet man aber die trocknen Gase ein, so erhält man nur die einfach halogenisirten Essigsäureäther. Ueber die Fluoressigsäure sind dabei besondere Untersuchungen angestellt worden. Ferner soll die Einwirkung von Salpetersäure, salpetriger Säure und unterchloriger Säure auf Diazoessigäther besonders berücksichtigt werden.

Bei den bis hierher angeführten Processen nehmen alle näheren Bestandtheile der in Reaktion tretenden Verbindung die Stellen der beiden austretenden Stickstoffatome im Diazoessigäther ein; zuweilen

---

[1]) Diazobernsteinsäureäther kann man leider nicht durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen; er zerfällt dabei vollständig.

verläuft die Einwirkung aber auch ganz unerwartet. So erhält man z. B. durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Diazoessigäther und Behandeln des öligen Produktes mit verdünntem Alkali unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms Phenylessigsäure. Wird Benzamid mit Diazoessigäther erhitzt, so entsteht kein Hippursäureäther, wie man erwarten sollte, sondern ein schön krystallisirender, neutral reagirender Körper, welcher gegen 95° C. schmilzt, dessen Zusammensetzung und Constitution aber noch zu ermitteln bleibt u. s. w.

Ich habe bis heute nur die Einwirkung weniger Repräsentanten einzelner Körperklassen der organischen Verbindungen auf Diazoessigäther studiren können; es bleibt hier noch ein weit ausgedehntes Feld der Untersuchung vorbehalten. Nur die Kohlenwasserstoffe scheinen sich indifferent zu verhalten. Man kann beispielsweise Toluol mit Diazoessigäther kochen, ohne dass beide Körper verändert werden. Bis jetzt habe ich mich erfolglos bemüht, durch die Gegenwart eines solchen indifferenten Körpers die Entbindung des Stickstoffs im Diazoessigäther allmählich herbeizuführen, ohne dass an dessen Stelle neue Radikale substituirend in das Methyl der Essigsäure einträten. Man würde dadurch zu einer Vereinigung von zwei Molekülen des Körpers unter Austritt von Stickstoff gelangen, also entweder zum Fumar- oder Maleïnsäureäther:

$$2\,CHN{:}NCO\,OC_2H_5 - 2\,N_2 = C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} \right. .$$

Interessanter noch sind die Veränderungen, welche sich im Diazoessigäther hervorrufen lassen, ohne dass Stickstoff abgespalten wird. Es wurde hierbei vor allem das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, Alkalien und Ammoniak in Betracht gezogen.

Der Umstand, dass Diazoessigäther noch bei 60° gegen ganz reinen Eisessig beständig ist, ermöglichte es denselben mittelst Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung zu Hydrazinessigsäureäther zu reduciren, eine Verbindung, deren Chlorhydrat selbst wenig beständig ist. Dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und zerfällt beim Concentriren mit Salzsäure rasch in salzsaures Glycocoll und Chlorammonium.

Kalium und Natrium lösen sich in Diazoessigäther unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines braunen Niederschlages allmählich auf. Das Methylwasserstoffatom des Diazoessigäthers scheint demnach durch diese Metalle vertreten werden zu können. Auf Zusatz von Natriumalkoholat zu einer ätherischen Lösung von Diazoessigäther gewinnt man ebenfalls reichliche Mengen eines in Alkohol und Aether wenig löslichen, im trocknen Zustande gelben, krystallinischen Salzes, welches sich unter Ausschluss von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren lässt. Dieser Körper ist jedoch nicht das einfache Natriumsalz des Diazoessigäthers im oben angegebenen Sinne,

sondern wahrscheinlich eine Verbindung von Natriumalkoholat mit Diazoessigäther. Es sind ferner Versuche eingeleitet worden, um durch Einwirkung von Benzoyl- resp. Acetylchlorid auf das durch Auflösen von Natrium in Diazoessigäther dargestellte Salz zum Diazobenzoyl- resp. Diazoacetessigäther zu gelangen, Körper, welche sich voraussichtlich durch Austausch des Stickstoffs gegen Wasser in die jedenfalls interessanten, hydroxylirten Benzoyl- oder Acetylessigäther überführen lassen werden.

Leitet man die bei der Oxydation von arseniger Säure mittelst Salpetersäure sich bildenden Gase in eine ätherische Lösung von freiem Glycocolläther, so entsteht zunächst keine Spur Diazoessigäther, sondern es werden grosse Mengen eines dicken, orangegelben, in Aether ganz unlöslichen Oeles ausgefällt. Erst nach längerem Einleiten der Gase färbt sich die darüber befindliche Aetherschicht durch Bildung von Diazoessigäther etwas gelb. Das Oel verhält sich ganz wie eine Diazoamidoverbindung. Da sich zugleich immer etwas salpetrigsaurer Glycocolläther zu bilden scheint, welcher ebenfalls in Aether unlöslich ist, ist die Darstellung der reinen Verbindung sehr erschwert. Sobald es gelingt die Gegenwart von Wasser bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf freien Glycinäther[1]) vollkommener auszuschliessen, wird man Diazoamidessigäther in reinem Zustande isoliren können.

Die Analogie bezüglich der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether der Fettsäuren mit derjenigen auf entsprechende Körper der aromatischen Reihe erstreckt sich demnach wahrscheinlich auch ganz allgemein auf die Bildung von Diazoamidoverbindungen.

Die fetten Amidosäuren selbst sind nicht fähig beständige Diazoverbindungen zu liefern. Existenzfähig werden letztere erst dann, wenn der saure Charakter des Hydroxyls im Carboxyl der fetten Amidosäuren aufgehoben wird. Dem scheint nun durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkoholradikale in besonders hohem

---

[1]) Die Darstellung von Glycocolläthern, welche anfänglich mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft war, indem auch hier die Gegenwart von Wasser zerstörend einwirkt (vergl. diese Berichte XVI, 753) gelingt vortrefflich, wenn man salzsauren Glycinäther mit der berechneten Menge Silberoxyd in trockenem Aether suspendirt, einige Stunden schüttelt, filtrirt und die ätherische Lösung über Baryumoxyd trocknet. Glycocolläthyläther siedet bei 149° C. Man destillirt am besten im Vacuum über (75—80 pCt. der theoretischen Ausbeute). Um den destillirten Glycinäther längere Zeit aufbewahren zu können, muss man ihn stark mit absolut reinem, trocknem Aether verdünnen.

Mit dem Studium der sehr interessanten Zersetzungserscheinungen, welche dieser Körper freiwillig und bei höherer Temperatur eingeht, bin ich gegenwärtig ebenfalls noch beschäftigt.

Maasse Genüge geleistet zu werden. Saure Aether zweibasischer Säuren, welche also noch ein freies Carboxyl enthalten, z. B. der Asparaginsäuremonoäthyläther, dessen Chlorhydrat man gut krystallisirt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Asparaginsäure mit Salzsäuregas bei niedriger Temperatur erhält, giebt mit salpetrigsaurem Natron keine existenzfähige Diazoverbindung, während der Diäthyläther Diazobernsteinsäureäther liefert.

Man durfte erwarten, dass sich die Amidbasen ebenfalls diazotiren liessen, wenn es gelang die Einwirkung von Säuren bei der Entstehung der Diazoverbindungen auszuschliessen. Die schwierige Untersuchung dieses Capitels ist kaum erst begonnen. Namentlich sind bis jetzt noch keine Diazotirungsversuche mit den Basen sekundärer und tertiärer Alkohole angestellt worden. Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf Benzylaminchlorhydrat in wässriger Lösung ist es mir nicht gelungen die Diazoverbindung zu fixiren. Das salpetrigsaure Benzylamin kann man wohl nach dem oben für die salpetrigsauren Glycinäther beschriebenen Verfahren als schön krystallisirenden Körper erhalten. Dasselbe zerfällt aber bei schwachem Erwärmen nicht wie die Nitrite der Amidosäureäther in Wasser und die Diazoverbindung, sondern zersetzt sich sofort unter lebhafter Stickstoffentwickelung [1]). Dieses Verhalten des Benzylaminnitrits spräche dafür, dass Diazobenzylen in der That nicht existenzfähig ist. Analoge Versuche sollen jedoch mit anderen Basen der Fettreihe ausführlichst wiederholt werden, zumal es mir in der allerletzten Zeit gelungen ist den Beweis dafür zu erbringen, dass die Existenz fetter Diazoverbindungen nicht ausschliesslich an die Aether der Säuren gebunden ist.

Diazoessigäther löst sich nämlich in concentrirtem, wässrigem Ammoniak unzersetzt auf, wenn man ihn lange Zeit damit stehen lässt. Diese Lösung hinterlässt im Vacuum über Schwefelsäure eine braungelbe, krystallinische, in Aether unlösliche Masse, welche beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sich in prächtigen, goldgelben Blättchen ausscheidet. Dieselben schmelzen unter Gasentwickelung bei 97° C., geben mit Säuren übergossen, wie der Diazoessigäther selbst, mit Heftigkeit Stickstoff ab und entwickeln unter dem Einfluss wässriger Alkalien Ammoniak. Der Diazoessigäther ist also zweifellos verseift worden, und die neu entstandene Verbindung, deren Menge zu einer Analyse leider nicht ausreichte, ist ihrem Entstehen und Verhalten nach Diazoacetamid $CHNNCONH_2$. Die Beständigkeit dieses Körpers liefert jedenfalls einen Beleg dafür, dass die Amido-

---

[1]) Wie sich diese Verbindung beim Destilliren mit Wasserdämpfen verhält, habe ich noch nicht untersucht.

gruppe Diazoverbindungen, welche sich von fetten Säuren ableiten, ebenso gut existenzfähig machen kann, wie ein Alkoholradikal.

Ich hoffe über einen Theil der mitgetheilten Versuche, welche jetzt nur kurz angedeutet werden konnten, bald ausführliche Mittheilungen machen zu können.

München, im März 1884.

---

240. Theodor Curtius: Allgemeine Reaktion auf Amidosäuren der Fettreihe.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ueberführung von fetten Amidosäuren in ihre diazotirten Aether giebt ein bequemes Mittel an die Hand, um in sehr charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenen Falles ein Körper vom Verhalten einer Amidosäure die Amidogruppe im nicht substituirten Zustande enthält. Im Kleinen lassen sich nämlich die Diazoverbindungen der Fettsäureäther leicht und einfach auf folgende Weise darstellen.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Centigramme genügen in der Regel — in ein Reagensrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol direkt über der Flamme oder, wenn man Zersetzung der Amidosäure befürchtet, in einem Uhrglase auf dem Wasserbade, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen.

In allen Fällen bleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher, Syrup zurück, welcher das Chlorhydrat der ätherificirten Amidosäure repräsentirt.[1])

---

[1]) Alle fetten Amidosäuren, welche noch basische Eigenschaften besitzen, lassen sich auf diese Weise auch in ihre salzsauren Aether umwandeln. Diese Verbindungen sind, im Gegensatz zu den meisten freien Amidoäthern, sehr beständig, lassen sich aber oft nur schwierig zum Krystallisiren bringen.

Man kennt aber jetzt auch einige Körper, welche ihrer Entstehung nach als Amidosäuren betrachtet werden, jedoch gänzlich des Charakters einer solchen Verbindung entbehren, indem sie sich weder mit Basen noch mit Säuren vereinigen. Das ganz indifferente *o*-Nitrophenyl-β-alanin Einhorn's (diese Berichte XVI, 2645) zum Beispiel lässt sich nicht ätherificiren, daher auch nicht in den Aether der *o*-Nitrophenyldiazopropionsäure überführen.

Man löst, um den salzsauren Amidosäureäther in die Diazoverbindung überzuführen, den beim Verdunsten des Alkohols gebliebenen Rückstand im Reagensrohr in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Aether darüber und setzt dann einige Tropfen einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit zu. Die wässerige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung auf, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Aether aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitergehenden Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den betreffenden Aether der diazotirten Fettsäure in meist sehr eigenthümlich riechenden, gelben Oeltröpfchen. Diese geben auf Zusatz von Salzsäure unter heftigem Aufbrausen ihren Stickstoff ab. Die Verbindung wird zugleich farblos und besteht nun aus dem Aether der betreffenden gechlorten Säure, welcher sich durch den gänzlich veränderten, intensiven Geruch bemerklich macht.

---

241. Adolf Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Nomenclatur der organischen Verbindungen droht eine Verwirrung hereinzubrechen, welche es selbst dem Fachmann unmöglich macht, den Namen einer Substanz ohne Weiteres zu verstehen. Ich möchte mir daher erlauben, einige darauf bezügliche Vorschläge zu machen, welche, wie ich glaube, geeignet sind, wenigstens die grössten Uebelstände zu beseitigen. Dieselben beziehen sich wesentlich auf die Bezeichnung der Stellung in organischen Verbindungen.

Ueberblickt man das ganze Gebiet der Kohlenstoffchemie, so kann man sämmtliche Verbindungen in drei Klassen theilen, welche entweder offene, oder ringförmig geschlossene, oder endlich aus diesen beiden zusammengesetzte Atomverkettungen enthalten. Man bezeichnet nun die Stellung in dem ringförmig geschlossenen Benzol mit den arabischen Ziffern, in den offenen Ketten mit dem griechischen Alphabet. Bei anderen ringförmig geschlossenen Gebilden, wie z. B. beim Naphtalin und Chinolin, bedienen sich die Einen der arabischen Ziffern, die Anderen des griechischen Alphabets.

Hier kann leicht Abhülfe geschaffen werden, wenn man beschliesst, die Stellung in geschlossenen Ringen immer mit den Ziffern, die in offenen Ketten immer mit dem griechischen Alphabet zu bezeichnen. Es hat dies zugleich den grossen Vortheil, dass man sofort darüber orientirt ist, ob die Substitution in einem Ringe oder einer offenen Kette stattgefunden hat.

Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass es Gebilde giebt, welche mehrere Ringe enthalten. Einige Chemiker haben entweder Zahlen oder Buchstaben gebraucht, je nachdem die Substitution in dem einen oder dem andern Ringe stattgefunden hat, andere, wie Beilstein, fügen in dem einen Ringe dem Index ein Komma hinzu. Ich kann beide Bezeichnungen nicht billigen, da es unmöglich ist zu behalten, in welchem Ringe das Komma oder das Alphabet angewendet wird, sobald es sich um complicirtere Formen handelt. Dagegen scheint es mir zweckmässig und durchführbar, für jeden Ring ein Symbol zu gebrauchen, ähnlich wie die Atombezeichnungen der Elemente. Bedeutet zum Beispiel B den Benzolring und Py den Pyridinring, so würde ein Name wie B-1,4-Dichlor-Py-1,3-Dioxychinolin ohne Weiteres verständlich sein, wenn nur, was unter allen Umständen geschehen muss, festgestellt worden ist, von welchem Punkte aus und in welchem Sinne die Atome gezählt werden sollen. Bei Anfertigung von Registern sollte der Anfangsbuchstabe der Stammsubstanz in erster Linie berücksichtigt werden. Obiger Körper würde unter dem Buchstaben C aufzuführen sein. Die verschiedenen Substitutionsprodukte würden geordnet nach den Ringen, welche verändert sind, z. B.: Chinolin, B....Chinolin, Py....Chinolin, B....Py.... Chinolin.

Beim Naphtalin würde die Bezeichnung B und BB′ beim Anthracen -B-BB′ und vielleicht A für den mittleren Ring anzuwenden sein. Phenylanthracen ist z. B. bis jetzt ein dreideutiger Name, man müsste unterscheiden A-B1-B2-Phenylanthracen.

Mancher Leser wird vielleicht in der Einführung dieser Symbole eine Erschwerung finden, diese Befürchtung ist aber nicht gerechtfertigt, da die Erfahrung täglich lehrt, dass das Gedächtniss beim Erlernen der Stenographie ähnliche Zeichen mit der grössten Bereitwilligkeit aufnimmt.

Was nun ferner die Bezeichnung der Stellung in offenen Ketten betrifft, so genügt da die gebräuchliche Anwendung des griechischen Alphabetes. Nur begegnet man dem Uebelstande, dass bei der Benennung der substituirten Säuren nicht das erste, in Form von Carboxyl vorhandene, sonder das zweite Kohlenstoffatom mit α bezeichnet wird, während bei den Kohlenwasserstoffen das erste Atom schon α heisst. Ich wage es der drohenden Verwirrung halber nicht, den Vorschlag zu machen, das dem Carboxyl angehörige Kohlenstoffatom mit α zu bezeichnen, sondern möchte empfehlen, dasselbe als Endatom auch durch den Endbuchstaben des Alphabetes ω (Omega) auszuzeichnen und die darauf folgenden α, β, γ u. s. w. zu nennen. Die Nomenclatur der Säuren wird hierdurch nicht berührt, wohl aber die der substituirten Kohlenwasserstoffe. Das alte α-Chlorstyrol würde hiernach zum ω-Chlorstyrol und das β- zum α-. Dieser Uebelstand

ist indessen nur gering im Vergleich zu dem Vortheile, da das Styrol vielleicht der einzige Kohlenwasserstoff ist, bei dem die Bezeichnung α und β sich vollständig eingebürgert hat. Um indessen keine Verwechselung eintreten zu lassen, könnte man das neue α-Chlorstyrol für die nächste Zeit wenigstens mit einem Stern versehen, so dass α^*-Chlorstyrol dasselbe bedeutete wie β-Chlorstyrol.

Im Folgenden gebe ich einige Beispiele für die Anwendung der von mir vorgeschlagenen Bezeichnungsweise:

Benzylchlorid	= ω-Chlortoluol.
Benzalchlorid	= ω-Dichlortoluol.
Benzotrichlorid	= ω-Trichlortoluol.
o-Xylylenbromid	= ω_2-Dibrom-o-Xylol.
Mesitylen mit 3 Cl in 3 Methyl	= ω_3-Trichlormesitylen.
desgl. mit 3 Cl in 1 Methyl .	= ω-Trichlormesitylen.
$C_6H_5 - CH_2CH_2Br$	= ω-Bromäthylbenzol.
$C_6H_5CHBrCH_3$	= α-Bromäthylbenzol.
α-Chlorstyrol	= ω-Chlorstyrol.
β-Chlorstyrol	= α^*-Chlorstyrol.
Acetophenonbromid	= ω-Bromacetophenon.
α-Bromhydrozimmtsäure . .	= α-Bromhydrozimmtsäure.
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br$ . . .	= ω-Brompropylbenzol.
$C_6H_5CH_2CHBrCH_3$ . . .	= α-Brompropylbenzol.
$C_6H_5CHBrCH_2CH_3$ . . .	= β-Brompropylbenzol.
In der Seitenkette bromirtes Chinaldin	= ω-Bromchinaldin.

Damit beabsichtige ich übrigens nicht eingebürgerte Namen, wie Benzalchlorid, zu verdrängen, meine Vorschläge sollen nur dazu dienen, bei der Bildung neuer ein einheitliches Verfahren anzubahnen.

Wenn die Substitution zu gleicher Zeit im Ring und in der Seitenkette stattfindet, brauchen die obigen Zeichen nur combinirt zu werden. Ein im Benzol in der Parastellung bromirtes Acetophenonbromid würde ω-Brom-4-Brom-Acetophenon oder kürzer ω-4-Dibrom-Acetophenon heissen, eine im Kern und in der Seitenkette bromirte Zimmtsäure α-4-Dibromzimmtsäure, ein im Methyl-, im Pyridin- und im Benzolring hydroxylirtes Chinaldin von bekannter Constitution ω-Py2-B1-Trioxychinaldin.

Endlich sind noch diejenigen Fälle zu berücksichtigen, wo man weiss, dass die Substitution im Kern oder in der Seitenkette stattgefunden hat, ohne dass die Stellung bestimmt ist. Für solche Substanzen schlage ich die Bezeichnung Eso (Innen), abgekürzt es-, und Exo (Aussen), abgekürzt ex-, vor, und zwar so, dass Eso eine Substitution im Kern, Exo eine solche in der Seitenkette bedeutet.

Von dem in der Seitenkette zweimal chlorirten Aethylbenzol giebt es z. B. drei verschiedene Isomere. Wenn die Stellung nicht bekannt ist, würde man sie danach als Exodichloräthylbenzole bezeichnen. Hat die Substitution zu gleicher Zeit im Benzol stattgefunden, würde man sagen Esotrichlor-Exodichloräthylbenzol. Weiss man endlich nicht, wie die Vertheilung der Chloratome in Bezug auf Kern und Seitenkette stattgefunden hat: Eso-Exopentachloräthylbenzol.

Dieselbe Bezeichnung lässt sich auch benutzen, wenn man im Allgemeinen von Substitutionsprodukten reden will, welche im Kern oder in der Seitenkette oder auch an beiden Stellen substituirt sind. Ausdrücke wie »die Exochloräthylbenzole« sind ohne Weiteres verständlich.

Endlich kann es auch vorkommen, dass die Stellung nur in einem Theil der Verbindung bekannt ist. Denkt man sich z. B. eine Bromzimmtsäure von unbekannter Constitution abgeleitet von einem bekannten Trichlorbenzaldehyd, so würde man sagen: ex-Brom-2,3,4-Trichlorzimmtsäure. Der Ausdruck Eso kann natürlich, wenn nöthig, auch mit dem Symbol des betreffenden Ringes vertauscht werden. Eine Chinolinzimmtsäure, welche im Benzol, im Pyridin und in der Seitenkette hydroxylirt ist und von der man nur weiss, dass in jedem der drei Theile ein Hydroxyl befindlich ist, würde heissen: B-Oxy-Py-Oxy-ex-Oxychinolinzimmtsäure oder B-Py-ex-Trioxychinolinzimmtsäure; ist es dagegen zweifelhaft, in welchem Theile des Chinolins sich die beiden Hydroxyle befinden: es-Dioxy-ex-Oxychinolinzimmtsäure.'

---

242. Adolf Baeyer und Friedrich Bloem: Ueber die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im folgenden beschriebene Bildung von Indigo[1]) aus dem in der Seitenkette gebromten Orthoamidoacetophenon ist von uns im Mai des Jahres 1882 bei Gelegenheit einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers[2]) aufgefunden worden. Kurze Zeit darauf erhielt Gevekoht[3]) den Farbstoff durch Einwirkung von Schwefelammon auf das in der Seitenkette bromirte Orthonitroacetophenon.

---

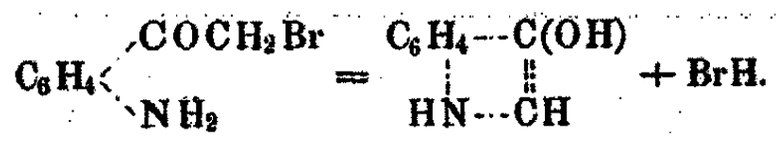
[1]) Vergl. D. P. 21592 vom 12. August 1882.

[2]) Diese Berichte XV, 2153.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 221, 330 und D. P. 23785 vom 13. Januar 1883, Zusatzpatent zu dem obigen Patent.

Beide Verfahren beruhen wahrscheinlich im wesentlichen auf demselben Vorgang, da bei der Gevekoht'schen Methode anzunehmen ist, dass das Schwefelammon zunächst in der Seitenkette bromirtes Amidoacetophenon erzeugt, welches bei unseren Versuchen den Ausgangspunkt bildet.

Die Darstellung des Indigos aus dem Amidoacetophenon ist insofern von Interesse, weil dadurch zum ersten Mal der Uebergang von einem Amidokörper zum Farbstoff bewerkstelligt worden ist. Dieser Uebergang beruht auf der intermediären Bildung von Indoxyl, wodurch zugleich ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme beigebracht wird, dass das Hydroxyl in dem Indoxyl an das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist:



$$C_6H_4\begin{cases}COCH_2Br\\NH_2\end{cases} = \begin{matrix}C_6H_4 - C(OH)\\ | \quad \|\\ HN - CH\end{matrix} + BrH.$$

Für die Frage nach der Constitution des Indigos, welche übrigens inzwischen durch die letzte Untersuchung von Baeyer[1]) vollständig aufgeklärt worden ist, liefert diese Indigobildung indessen keinen Beitrag, und ebenso fehlt ihr, wenigstens bis jetzt, eine technische Bedeutung.

Darstellung des Acetylorthoamidoacetophenons.

Die Darstellung dieser Substanz geschah nach der l. c. gegebenen Vorschrift. Das als Ausgangsmaterial dienende Orthonitrophenylacetylen war mit der Paraverbindung verunreinigt, konnte aber leicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist von der Beimengung befreit werden, da die ersten Fraktionen die ganze Menge des Paranitroacetylens enthielten. Zur Darstellung des Orthoamidoacetylens wurden je 20 g der fein gepulverten Nitroverbindung mit 60 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser zusammengebracht und tüchtig umgeschüttelt, bis alle festen Theile verschwunden waren. Die dabei auftretende Erwärmung wird durch Abkühlen so regulirt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Die Amidoverbindung wird darauf mit Dampf übergetrieben und aus dem Destillat mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Amidophenylacetylen zwar in reinem Zustande, es muss aber möglichst bald weiter verarbeitet werden, da es sich bei längerem Aufbewahren verändert. Zur Ueberführung in das Orthoamidoacetophenon wurden 50 g des Amidoacetylens mittelst eines Tropftrichters langsam in ein Gemenge von 200 ccm Wasser und 600 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure unter stetem Umrühren eingetragen, wobei zunächst die Ausscheidung von Krystallen des

[1]) Diese Berichte XVI, 2188.

schwefelsauren Salzes der ursprünglichen Base stattfindet, welche aber bald wieder in Lösung gehen. Ist alles eingetragen, so lässt man die Flüssigkeit noch etwa eine halbe Stunde stehen, bis kein Acetylen mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, was sich leicht an einer herausgenommenen Probe mittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung constatiren lässt. Die Flüssigkeit wird darauf auf Eis gegossen mit Soda neutralisirt und im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahirt. Die Ausbeute an Orthoamidoacetophenon beträgt etwa 50—60 pCt. der berechneten Menge. Das so gewonnene Amidoacetophenon wird zur Darstellung von Indigo zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt. Behandelt man dieses schon l. c. beschriebene Acetylderivat in geeigneter Weise mit Brom, so wird ein in der Seitenkette substituirtes Acetylamidoacetophenon gebildet, welches beim Kochen mit Kali Indigo liefert. Da bei der Bromirung das Brom aber auch in den Kern eintreten kann, so entsteht bei dieser Reaktion zugleich Bromindigo.

Einwirkung von Brom auf Acetylamidoacetophenon.

Das Brom kann bei der Einwirkung auf Acetylamidoacetophenon entweder in den Kern oder in die Seitenkette eintreten, ersteres findet statt, wenn man in wässeriger oder Eisessiglösung operirt, letzteres, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure in Anwendung bringt. Selbstverständlich liefert nur das in der Seitenkette bromirte Produkt Indigo.

Das Esobromacetylorthoamidoacetophenon [1])

wird am besten durch Zusatz der nöthigen Menge Brom zu einer Eisessiglösung von Acetylorthoamidoacetophenon erhalten. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen Nadeln aus, welche durch Zusatz von schwefliger Säure von überschüssigem Brom befreit, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab 30.66 Br, die Formel $C_{10}H_{10}BrNO_2$ verlangt 31.2 pCt. Die so erhaltene Substanz bildet feine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser. Bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Permanganat in der Wärme liefert sie einen rothen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 250° zeigte und sich ganz wie Monobromisatin verhielt (Schmp. 255° nach Baeyer und Oekonomides [2])). Sie

[1]) In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer: »Zur Nomenclatur« in diesem Hefte der Berichte.

[2]) Diese Berichte XV, 2098.

enthält das Brom also im Benzolkern: $C_6H_3Br<^{COCH_3}_{NHCOCH_3}$ und zwar in der Parastellung zur Amidogruppe, d. h. sie ist ein *m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon.

ω-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon,

$$C_6H_3Br<^{COCHBr_2}_{NHCOCH_3}.$$

Während Acetophenon von Brom hauptsächlich in der Seitenkette angegriffen wird, liefert das Acetylamidoderivat, wie aus Obigem hervorgeht, bei Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromirtes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromirung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an beiden Stellen statt. Das in der Seitenkette bromirte Acetylamidoacetophenon liefert beim Kochen mit Kalilauge Indigo, resp. Bromindigo, und bietet hierdurch ein bequemes Mittel dar, den Gang der Bromirung zu verfolgen. Dieselbe findet in der Chloroformlösung in Bezug auf die Seitenkette nur in geringem Grade statt, reichlicher in der Schwefelkohlenstoff- oder in der Schwefelsäurelösung und am reichlichsten bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf die trockne Substanz. Bei der vollständigen Bromirung tritt ein Atom Brom in den Kern und zwei in die Seitenkette, führt man die Reaktion dagegen nicht zu Ende, so erhält man ein Gemisch verschiedener Substitutionsprodukte, die sich nur sehr schwierig von einander trennen lassen. Dies ist auch leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass nicht weniger als fünf verschiedene Körper entstehen können, von denen einer — der nur im Kern bromirte — keinen Indigo liefert, während zwei Indigo und zwei Bromindigo geben. Im Anfang der Operation tritt das Brom besonders bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Lösungsmittel wesentlich in die Seitenkette ein, wie man daraus sehen kann, dass das Produkt Indigo liefert, bald deutet aber das Auftreten von Bromindigo die beginnende Substitution im Kern an.

Genauer untersucht wurde aus den eben angegebenen Gründen nur das Tribromderivat, welches sich leicht in folgender Weise darstellen lässt. Die Acetylverbindung wird unter Zusatz von etwas Jod fünf Tage der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Die Masse verflüssigt sich hierbei anfangs unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff, dessen Entweichen man durch zeitweiliges Umrühren erleichtert, und erstarrt schliesslich zu einer krystallinischen Masse, welche nach Beendigung der Einwirkung mit schwefliger Säure zerrieben wird. Das so erhaltene körnige, schwach gelbliche Pulver ist in Alkohol sehr schwer, in Chloroform leicht löslich, und wird zur Reinigung am besten in letzterem aufgelöst und durch Alkohol aus-

gefällt, wobei es sich in Form schwach gelblicher Krystallkörner ausscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ, indem 10 g Substanz 23 g Bromprodukt lieferten. Beim Erhitzen bräunt sich dasselbe bei 180° und schmilzt ungefähr bei 185° unter Schwärzung und Ausstossung von Bromwasserstoffsäuredämpfen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_3NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	28.98	28.9	29.4	28.6	28.79	—	pCt.
H	1.93	2.71	3.0	3.3	2.12	—	»
Br	57.97	58.24	—	—	57.62	57.54	»

Bei der Oxydation mit Permanganat giebt die Substanz Monobromisatin, es kommt ihr daher folgende Formel zu:

$$C_6H_3Br{<}^{COCHBr_2}_{NHCOCH_3}.$$

ω-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon.

Da Kalilauge und Salzsäure die eben beschriebene Verbindung in anderer Weise zersetzen, wird die Abspaltung der Acetylgruppe am zweckmässigsten mit Bromwasserstoffsäure und zwar in folgender Weise bewerkstelligt:

5 g Tribromacetylamidoacetophenon werden mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich die neue Substanz in feinen, verfilzten orangegelben Nadeln ausscheidet, welche zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 140—145° und verkohlt bei weiterem Erhitzen vollständig, während die weiter unten zu beschreibende Chlorverbindung sublimirt, ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_6Br_3NO$	Gefunden
Br	64.94	64.51 pCt.

Behandelt man die Substanz mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung fast vollständig und man erhält die ursprüngliche Acetylverbindung zurück. Die Formel der ersteren ist daher folgende: $C_6H_3Br{<}^{COCHBr_2}_{NH_2}$.

ω-Dichlor-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon.

Auffallenderweise bewirkt Salzsäure die Substitution des in der Seitenkette enthaltenen Broms durch Chlor. Kocht man die dreifach bromirte Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure am Rückfluss-

kühler bis alles in Lösung gegangen, so färbt sich die Flüssigkeit gelbroth und scheidet auf Zusatz von Wasser feine verfilzte, orangegelbe Nädelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form glänzender hellorangegelber Nadeln oder bei langsamen Verdunsten der Lösung in bis 2 cm langen, sehr dünnen, flachen Prismen von prächtigem Glanze erhalten werden.

Die Substanz ist schwach basisch, ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Sie schmilzt bei 110—120° und sublimirt bei höherer Temperatur zum grössten Theil unzersetzt in Nadeln. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht, in Wasser schwer löslich. Die Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Wasser ein in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Produkt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_8H_6BrCl_2NO$	Gefunden
C	33.92	34.04 pCt.
H	2.12	2.58 »

Die Constitution des Körpers wird daher durch folgende Formel ausgedrückt: $C_6H_3Br<^{COCHCl_2}_{NH_2}$.

Bildung von Indigo aus den Exobrom- und Exochlor-*o*-amidoacetophenonen und ihren Derivaten.

Im ersten Theile dieser Mittheilung ist schon angegeben worden, dass man bei der Behandlung der gebromten Acetylamidoacetophenone mit Alkalien, je nachdem das Brom auch in den Kern eingetreten ist oder nicht, Bromindigo oder Indigo erhält. Genauer wurde diese Reaktion indessen nur beim Tribromderivat studirt, da die niedriger gebromten Produkte nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten.

Kocht man das *ω*-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich darin mit bräunlich gelber Farbe auf. Nach dem Abkühlen scheidet sich beim Umschütteln mit Luft Bromindigo in feinen Nadeln ab, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform leicht vom Indigo unterscheiden lässt. Die niedriger gebromten Substitutionsprodukte desselben Körpers liefern unter denselben Erscheinungen entweder Indigo oder ein Gemenge desselben mit Bromindigo. Dabei ist die Anwesenheit der Acetylgruppe ohne Bedeutung, indem die nicht acetylirte Verbindung sich ganz ebenso verhält.

Säuert man die durch Kochen des Tribromproduktes mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit nach der Abscheidung des Bromindigo an, so lässt sich derselben mittelst Aether Bromisatin entziehen. Versetzt man die Flüssigkeit dagegen vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Bromindirubin nieder. Diese Erscheinungen lassen sich leicht

erklären, wenn man annimmt, dass die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit Isatinsaures Natron oder Indoxyl enthält, oder vielmehr die Bromsubstitutionsprodukte derselben. Lässt man Luft zu der alkalischen Flüssigkeit hinzutreten, so bildet sich aus dem Bromindoxyl Bromindigo, setzt man dagegen eine Säure hinzu, so wirkt das freigewordene Bromisatin auf das Bromindoxyl ein oder erzeugt damit Bromindirubin. Die gleichzeitige Entstehung von Bromisatin und Bromindoxyl ist ebenso leicht zu verstehen, da durch Ersatz der beiden Bromatome in der Seitenkette zunächst ein aldehydartiger Körper entstehen kann, welcher in der alkalischen Lösung Veranlassung zur Bildung einer Säure — der Isatinsäure — und eines Alkohols giebt, welcher durch Wasserverlust in Indoxyl übergehen kann. Da die Acetylgruppe bei der Reaktion keine Rolle spielt, kann man die bei der Indigobildung stattfindenden Vorgänge vielleicht so formuliren:

$$C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCHBr_2\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCHO\\NH_2\end{matrix}\right. + BrH.$$

$$2C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCHO\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCO_2H\\NH_2\end{matrix}\right.$$

Bromisatinsäure

$$+ C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCH_2.OH\\NH_2\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}COCH_2.OH\\NH_2\end{matrix}\right. \cdots H_2O = \begin{matrix}C_6H_3Br\cdots COH\\ \vdots \qquad \vdots\\ HN\cdots CH\end{matrix}$$

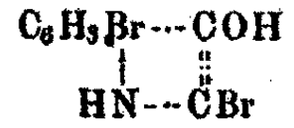
Bromindoxyl.

$$2\begin{matrix}C_6H_3Br\cdots COH\\ \vdots \qquad \vdots\\ HN\cdots CH\end{matrix} + 2O = \begin{matrix}C_6H_3Br\cdots CO & CO\cdots C_6H_3Br\\ \vdots \qquad \vdots & \vdots \qquad \vdots\\ HN\cdots C = & C\cdots NH\end{matrix} + 2H_2O$$

Bromindoxyl Dibromindigo.

Der Analogie nach kann man ferner annehmen, dass das ω-Monobromderivat beim Kochen mit Kali blos Indoxyl und kein Isatin liefert. Mit dieser Auffassung stimmt das Verhalten des ω-Dibromproduktes beim Kochen mit Sodalösung vollständig überein, da dabei neben Bromindigo auch Bromindirubin gebildet wird. In diesem Falle wirkt das entstehende Bromisatin gleich auf das Bromindoxyl ein, wie es von den nicht gebromten Substanzen bekannt ist. Die Ausbeute an Bromindigo ist bei der Anwendung von kohlensaurem Natron grösser, Aetznatron lieferte bei einem Versuche 3.2 pCt., Soda dagegen 10.8 pCt. Indigo nach Entfernung des Indirubins mittelst Alkohol. Alkoholisches Kali wirkt schon in der Kälte auf das Tribromacetylamidoacetophenon ein. Fügt man dieses Reagens zu dem mit Alkohol übergossenen Brom-

körper hinzu bis sich alles gelöst hat, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Bromkalium gelbroth. Wasser bewirkt in der so erhaltenen Lösung keine Fällung, auf Salzsäurezusatz scheidet sich jedoch ein Oel aus, welches leicht veränderlich ist und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemenge von gebromtem Indigo oder Indirubin liefert, mit Natronlauge dagegen nicht. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass das Oel ein gebromtes Indoxyl von folgender Constitution ist:



weitere Beweise dafür können wir aber nicht beibringen.

Endlich sei noch bemerkt, dass das ω-Dichlor-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon sich genau ebenso verhält, wie das entsprechende Bromprodukt.

Hrn. L. Lehmann, welcher uns bei der Bearbeitung dieses Kapitels auf das erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

---

243. Adolf Baeyer: Ueber einige Derivate des Orthoamidoacetophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor es gelungen war, durch Ueberführung des Aethylpseudoisatins in Diäthylindigo den Nachweis zu führen, dass der Indigo die Imidogruppe enthält[1]), habe ich mehrere Versuche angestellt, um aus Aethyl- und Benzylamidoacetophenon nach der Methode von Baeyer und Bloem Diäthyl- und Dibenzylindigo darzustellen.

Wenn dies nun auch nicht geglückt ist, so wurden doch im Laufe der Untersuchung einige neue Derivate des Amidoacetophenons aufgefunden, welche ich im Folgenden kurz beschreiben will.

o-Aethylamidoacetophenon.

Die Aethylirung des Amidoacetophenons bietet einige Schwierigkeiten dar, da dabei leicht Verharzung eintritt. Am besten bewährte sich folgende Methode:

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2188.

16 g Amidoacetophenon und 32 g Bromäthyl werden in einem zugeschmolzenen Rohr 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das aus einer rothen mit Nadeln durchsetzten Masse bestehende Produkt wird dann nach Entfernung des überschüssigen Bromäthyls in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Soda versetzt und im Dampfstrom destillirt. Hierbei geht das gebildete Aethylamidoacetophenon als ein Oel über, welches wegen seiner Löslichkeit in Wasser mit Aether extrahirt und dann zur Reinigung in die Nitrosoverbindung übergeführt wird. Die in verdünnter Schwefelsäure gelöste Base scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit letztere in Form eines Oeles ab, welches durch Behandeln mit Zinnchlorür leicht in Aethylamidoacetophenon verwandelt werden kann. Diese Substanz wird so als ein gelbliches Oel von charakteristischem, aber ganz von dem des Amidoacetophenons verschiedenen Geruch erhalten, welches ein aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat liefert. Die Formel

$$(C_6H_4{<}^{COCH_3}_{NC_2H_5H} + HCl)_2 + PtCl_4 = C_{20}H_{28}O_3N_2Cl_6Pt$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.66	26.47 pCt.

Die Acetylverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Beim Verweilen in Bromdämpfen nimmt sie Brom in der Seitenkette auf, wenigstens wurde bei der Behandlung des Produktes mit alkoholischem Kali das Auftreten von Bromkalium beobachtet, indessen gelang es nicht, daraus Indigo darzustellen. Ebenso wenig lieferte die mit Brom behandelte Nitrosoverbindung diesen Farbstoff.

o-Benzylamidoacetophenon.

Erhitzt man ein Gemenge von 2 Theilen Amidoacetophenon mit einem Theile Benzylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine krystallinische Masse, welche zur Reinigung in concentrirter Salzsäure gelöst und dann durch Wasser gefällt wurde. Nach dem Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus mit Ligroin versetztem Aether, erhält man das Benzylamidoacetophenon in Form wohlausgebildeter, grosser Prismen von gelblicher Farbe, welche bei 79—81° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol und Aether leicht und in Ligroïn schwer löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.0	79.85 pCt.
H	6.66	6.9 »

Der Körper ist eine schwache Base, welche aus ihrer Lösung in Säuren schon durch Wasser ausgefällt wird.

o-Nitrosobenzylamidoacetophenon.

Versetzt man eine bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnte Lösung des Benzylamidoacetophenons in concentrirter Schwefelsäure nach dem Abkühlen mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach mehrstündigem Stehen krystallisirt. Zur Reinigung wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit Thierkohle behandelt, oder die Flüssigkeit nach Zusatz von Ligroïn zum Verdunsten hingestellt.

Das Nitrosobenzylamidoacetophenon scheidet sich hierbei in langen, farblosen, bei 54—55° schmelzenden Nadeln ab, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die nicht nitrosirte Substanz. Die Formel

$$C_6H_4 <\begin{matrix} COCH_3 \\ N(NO)C_7H_7 \end{matrix} = C_{15}H_{14}N_2O_2$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70.86	70.45 pCt.
H	5.51	5.87 »

Die Darstellung von Benzylindigo durch Bromirung des Benzylamidoacetophenons gelang nicht. Dagegen konnte aus dem Nitrosoderivat desselben durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemenge von indigoähnlichen Farbstoffen erhalten werden, welches wegen seiner theilweisen Löslichkeit in Alkohol wahrscheinlich aus Indigo und Benzylindigo besteht. Die Isolirung des letzteren war indessen trotz aller Bemühungen unmöglich.

Bringt man Nitrosobenzylamidoacetophenon mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich unter Gasentwickelung mit orangegelber Farbe, die schnell hellgelb wird. Erhitzt man nun die Flüssigkeit 30 Sekunden im Wasserbade, so wird sie dunkelroth und endlich blaugrün. Wird in diesem Moment kalte, verdünnte Schwefelsäure in reichlicher Menge zugesetzt, so scheiden sich blaue Flocken ab, die durch Waschen mit heissem Wasser von Sulfosäuren befreit werden.

Der Rückstand löst sich zum Theil in Alkohol, nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt aber eine schmierige Masse, aus der nichts isolirt werden konnte.

Der nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Filter zurückbleibende Theil wurde mit heissem Aceton und Chloroform extrahirt, wobei sich aus der Flüssigkeit eine dunkelblaue, amorphe Masse ausschied, die dem Verhalten und der Analyse nach wahrscheinlich grösstentheils aus gewöhnlichem Indigo bestand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Indigo	Berechnet für Benzylindigo
C	75.97	75.88	73.28	81.44 pCt.
H	4.75	4.78	3.81	4.97 »

Die Bildung von Indigo erklärt sich durch die Abspaltung der Benzylgruppe, da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrosoverbindung ein sehr starker Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

---

244. Adolf Baeyer und Paul Fritsch: Ueber die *o*-Oxyphenylessigsäure und ihre Derivate.

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

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

H. Salkowski hat in einer im letzten Hefte dieser Berichte[1]) erschienenen Abhandlung »über die isomeren Oxyphenylessigsäuren« die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, ob die *o*-Oxyphenylessigsäure im Stande ist ein inneres Anhydrid zu geben. Seine Versuche haben zwar bisher kein positives Resultat ergeben, indessen bittet er doch, ihm das weitere Studium der Oxyphenylessigsäuren zu überlassen.

Wir bedauern nun sehr, diesem Wunsche nicht willfahren zu können, weil wir schon vor einiger Zeit und zwar auf einem ganz anderen Wege die *o*-Oxyphenylessigsäure und das innere Anhydrid derselben dargestellt haben. Die Untersuchung ist zwar noch nicht abgeschlossen, indessen zwingt uns die erwähnte Publikation schon jetzt eine vorläufige Mittheilung darüber zu machen.

Um zur *o*-Oxyphenylessigsäure zu gelangen, haben wir die Isatinsäure durch die Diazoverbindung in die *o*-Oxyphenylglyoxylsäure verwandelt, und diese zuerst mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoff reducirt. Es bildet sich hierbei in der ersten Operation die *o*-Oxymandelsäure und in der zweiten die *o*-Oxyphenylessigsäure.

o-Oxyphenylglyoxylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von Isatin in etwas überschüssiger verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen mit Eiswasser in überschüssige stark erkältete verdünnte Schwefelsäure langsam ein-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 504.

gegossen. Man erwärmt dann die so erhaltene Lösung von *o*-Diazophenylglyoxylsäure allmählich auf etwa 60°, wobei reichliche Mengen von Stickstoff entweichen, filtrirt nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedenem Harz ab und extrahirt mit Aether.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickflüssiges, dunkelroth gefärbtes Oel, welches bisweilen nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Behandeln der wässrigen Lösung mit Thierkohle wurde eine nur noch schwach gelblich gefärbte Säure erhalten, welche aus einer mit Ligroin versetzten Benzollösung in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirte und bei 43—44° unregelmässig schmolz.

Wir haben uns bisher mit der Reindarstellung dieser immer Salicylsäure als Beimischung enthaltenden Säure nicht eingehender beschäftigt und uns begnügt, in dem Rohprodukt die Gegenwart einer Ketonsäure vermittelst Phenylhydrazin nachzuweisen, welches damit eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung liefert.

o-Oxymandelsäure.

Lässt man eine alkalische Lösung der rohen *o*-Oxyphenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam mehrere Tage stehen, so kann man nach dem Ansäuern mit Aether eine syrupartige Säure extrahiren, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dieselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Plöchl[1]) aus Salicylaldehyd dargestellten *o*-Oxymandelsäure, indessen haben wir uns mit der Reinigung und Untersuchung dieser Substanz ebenfalls nicht weiter aufgehalten, weil das Reduktionsprodukt derselben durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit die Isolirung der Zwischenprodukte unnöthig machte.

o-Oxyphenylessigsäure.

Die *o*-Oxymandelsäure wird durch Jodwasserstoffsäure sehr leicht reducirt. Kocht man dieselbe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° einmal auf, so entzieht Aether nach Zusatz von Wasser und schwefliger Säure der Flüssigkeit eine ölige Säure, welche schnell krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung verwandelt man dieselbe am besten in das weiter unten zu beschreibende Lacton, löst dieses in Alkali auf und extrahirt nach dem Ansäuern mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die *o*-Oxyphenylessigsäure in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.16	62.95 pCt.
H	5.26	5.49 »

Die wässrige Lösung der Säure wird ebenso wie die der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure.

Destillirt man die *o*-Oxyphenylessigsäure über freiem Feuer, so entweicht zuerst Wasserdampf, und es geht dann bei 236—238° ein Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung dieser Substanz, und besonders zur Entfernung von beigemengter Salicylsäure, wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit milchig und scheidet beim ruhigen Stehenlassen grosse, federbartartige, farblose Krystallaggregate aus. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden auch grosse rautenförmige Tafeln erhalten. Das Lacton schmilzt bei 49° und siedet etwa bei 236—238°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_6O_2$	Gefunden
C	71.6	71.2 pCt.
H	4.5	4.7 »

Durch längere Berührung mit heissem Wasser wird das Lacton in die Säure verwandelt, Auflösung in Alkalien bewirkt diese Umwandlung sofort.

Das Lacton entspricht durchaus dem Oxindol, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure. Oxindol.

---

245. Carl Forrer: Ueber das Indirubin.

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Indirubin (Indigpurpurin) ist von Hrn. Prof. Baeyer synthetisch aus Isatin und Indoxyl dargestellt[1]), bisher aber nur oberflächlich untersucht worden. Ich habe daher auf seine Veranlassung diese Lücke in unseren Kenntnissen durch ein eingehenderes Studium dieses Farbstoffes auszufüllen gesucht, bin aber leider durch eine Veränderung in meiner Lebensstellung verhindert worden, vorliegende schon im Sommer 1882 ausgeführte Arbeit in beabsichtigter Weise zu Ende zu führen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1745.

Das Indirubin liefert bei der Oxydation, ebenso wie der Indigo, Isatin, ich habe daher hauptsächlich die Einwirkung reducirender Mittel studirt.

Darstellung von Isatin.

Die Darstellung von Isatin aus Orthonitrophenylpropiolsäure nach Baeyer[1]) giebt nur dann ein gutes Resultat, wenn die Säure ganz rein ist. Da nun bei der Reinigung des käuflichen Produktes — durch Umkrystallisiren des Aethyläthers und Verseifung — viel verloren geht, ist es vortheilhafter, die alte Methode anzuwenden, welche mir bei Einhaltung folgender Bedingungen bis zu 25 pCt. Ausbeute geliefert hat.

Je 100 g fein geriebener, natürlicher Indigo werden in 300 g kochenden Wassers gut vertheilt und dann auf einmal mit 70 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.35 versetzt. Man lässt nun noch 2 Minuten kochen, giesst dann 2 L kochendes Wasser darauf und erhält die Flüssigkeit 5 Minuten im Sieden. Der nach dem Abfiltriren bleibende Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht und das nach dem Eindampfen der vereinigten Laugen auskrystallisirte Isatin nach Hofmann's Vorschrift gereinigt.

Darstellung von Indoxylsäure.

Die Darstellung dieser Säure geschah ganz nach Baeyer's Vorschrift, indem Indoxylsäureäther langsam in die vierfache Menge von mit wenig Wasser versetztem Natronhydrat bei 175—180° eingetragen wurde. Zur Abscheidung der Säure aus dem so gewonnenen Natronsalz empfiehlt es sich, die Schmelze während des Abkühlens mit Wasser bis zur Consistenz eines dünnen Breis zu versetzen und diesen dann in einen grossen Ueberschuss von stark abgekühlter, verdünnter Schwefelsäure einzutragen, wobei sich die Indoxylsäure als ein weisses Pulver abscheidet, welches durch Coliren und Waschen mit viel kaltem Wasser zu reinigen ist.

Indirubin.

Die Darstellung von Indirubin wurde nach Baeyer's Methode in folgender Weise ausgeführt. Die aus 1 Theil Indoxylsäureäther erhaltene Indoxylsäure wurde durch kurzes Aufkochen mit 100 Theilen Wasser in eine Indoxyllösung verwandelt und diese, zur Entfernung geringer Mengen von Indigo und von harzartigen Substanzen, direkt in eine Lösung von $^3/_4$ Theilen Isatin in der 200fachen Menge kochend heissen Wassers hineinfiltrirt. Unter Umrühren wird nun nach been-

[1]) Diese Berichte XIII, 2259.

digter Filtration etwas Sodalösung zugesetzt und der in rothbraunen, aus feinen Nädelchen bestehenden, Flocken abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug circa 78 pCt. der theoretischen Menge von dem Indoxylsäureäther, d. h. ungefähr das gleiche Gewicht.

Das so erhaltene Indirubin bildet nach dem Trocknen ein leichtes, braunrothes Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird und einen grünen Metallglanz annimmt. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es mit purpurvioletter Farbe ziemlich, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leichter löslich. In der Kälte löst es sich in concentrirter Schwefelsäure langsam mit grauschwarzer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure violett wird. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheidet Kochsalz dunkelviolette Flocken ab. Aus Alkohol kann es umkrystallisirt werden.

Reduktion des Indirubins.

Baeyer hat beobachtet, dass Indigblau auch bei längerem Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht weiter als bis zu Indigweiss reducirt wird. Kocht man jedoch den Farbstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, so geht das zuerst gebildete Indigweiss in ein amorphes, farbloses Reduktionsprodukt über, welches durch Salzsäure in eine gelbe, leicht veränderliche und ebenfalls amorphe Substanz übergeführt wird, identisch mit der durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure erhaltenen, welche er schon vor langer Zeit zur Darstellung von Indol benutzt hat.[1])

Das Indirubin verhält sich nun gegen alkalische Reduktionsmittel — z. B. Natronlauge und Zinkstaub — genau wie Indigo, ganz verschieden aber gegen saure.

Kocht man diesen Farbstoff nämlich mit Eisessig und Zinkstaub, so wird zwar zunächst auch Indirubinweiss gebildet, das an der Luft in Berührung mit Alkalien sofort wieder in Indirubin übergeht, setzt man die Reduktion dagegen länger fort, so wird ein krystallisirendes, an der Luft farblos bleibendes und gegen Salzsäure beständiges Produkt erzeugt, welches ich Indileucin nennen will.

Indileucin.

Kocht man Indirubin mit Eisessig und Zinkstaub, so entfärbt sich die Flüssigkeit schnell, nimmt aber auf Zusatz von Wasser und Alkali in Folge der Rückbildung von Indirubin wieder eine rothe Farbe an. Bei weiterem Fortschreiten der Reduktion geht die durch Alkali hervorgebrachte Farbe durch Violett in Blau, dann wieder in Roth über

[1]) Diese Berichte I, 17.

und verschwindet am Ende der Operation fast gänzlich. In dem Momente, wo die Flüssigkeit sich mit Alkali blau färbt, findet sich in dem dadurch hervorgerufenen Niederschlag eine nicht unbedeutende Menge von Indigo, dessen Bildung offenbar einer Spaltung des Indirubinmoleküls in Indoxyl und einem Reduktionsprodukt des Isatins zuzuschreiben ist. Dass bei der Reduktion des Farbstoffes derartige Spaltungen stattfinden, geht auch aus der gleichzeitigen Bildung von Indol hervor, welches bei der Destillation der Reaktionsmasse mit Wasserdampf nachgewiesen werden kann. Uebrigens liefert auch Indigo bei längerer Berührung mit einem aus Zink und Schwefelsäure bestehenden Wasserstoffentwickelungsgemisch Spuren von Indol, wie Baeyer schon vor langer Zeit beobachtet hat. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Reduktion, ohne die Natur des Endproduktes zu verändern. Es wurde daher folgendermaassen verfahren:

In ein gelinde kochendes Gemisch von 10 g Indirubin und 150 g Eisessig wurden während einer Stunde 100 g Zinkstaub eingetragen. Um die Reduktion vollständig zu Ende zu führen, war es dann noch nöthig, bei fortwährendem Kochen während 6 Stunden von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure und Zinkstaub hinzuzusetzen, so dass eine lebhafte Wasserstoffentwickelung unterhalten wurde. Nach dem Erkalten hatte sich eine feste Masse abgeschieden, welche nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit kochendem und mit etwas Salzsäure versetztem Sprit ausgezogen wurde. Die Substanz schied sich nach dem Erkalten fast vollständig aus und war nach einmaligem Umkrystallisiren aus angesäuertem Sprit vollständig zinkfrei. Die ursprüngliche Flüssigkeit und die alkalischen Mutterlaugen enthalten viel harzartige Produkte, die Ausbeute an Indileucin betrug höchstens 37 pCt. Die Resultate der Analyse stehen in der Mitte zwischen den für die Formel $C_{16}H_{12}N_2O$ und $C_{16}H_{14}N_2O$ geforderten Zahlen. Die Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Derivate zeigt aber, dass die erstere Formel wahrscheinlich die richtige ist.

	Berechnet für		Gefunden				
	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{16}H_{14}N_2O$	I.	II.	III.	IV.	
C	77.4	76.8	76.9	76.8	77.1	—	pCt.
H	4.8	5.6	5.5	5.5	5.3	—	»
N	11.3	11.2	—	—	—	11.3	»

Das Indileucin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen, fängt oberhalb 220° an sich zu bräunen, sintert langsam zusammen und ist bei 260° vollständig zersetzt. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol schwer, etwas leichter in Aceton und ziemlich leicht in Eisessig löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich, wird aber durch Wasser nicht wieder ausgefällt. Lässt man Bromdämpfe zu einer Eisessiglösung treten, so färbt sich die

Flüssigkeit erst blau, dann grün und endlich braun. Dabei werden krystallinische Produkte gebildet, die nicht untersucht wurden. Vermischt man die Lösungen von gleichen Theilen Indileucin und Pikrinsäure in kaltem Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb und scheidet nach eintägigem Stehen eine Pikrinsäureverbindung in orangefarbenen Krystallen aus, deren Analyse zu Zahlen führte, welche annähernd zu der Formel $C_6H_{12}N_2O + C_6H_2(NO_2)_3OH$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55.3	57.0	55.2 pCt.
H	3.1	3.8	3.4 »

Das Indileucin hat ganz schwach basische Eigenschaften, indem es sich beim Erwärmen mit Salzsäure spurenweise mit gelber Farbe löst, beim Erkalten aber wieder ausfällt. Es verhält sich ferner wie ein Phenol oder wie ein sehr beständiges Lacton, indem es zwar nicht in wässerigen Alkalien löslich ist, andererseits aber aus der Lösung in alkoholischem Kali durch Wasser nicht ausgefällt wird. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung eine intensiv gelbgrüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Gelb übergeht, ein Verhalten, welches an den Indoxylsäureäther erinnert. Die Eisessiglösung färbt sich mit salpetriger Säure tief orange und lässt auf Wasserzusatz blassrothe Flocken fallen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol haben. Vielleicht leitet sich daher dieses von einem ähnlich constituirten Condensationsprodukt ab.

Methyläther des Indileucins.

Aus der Lösung des Indileucins in alkoholischem Kali liess sich nicht ein Salz isoliren, wohl konnte daraus aber ein Aether dargestellt werden.

1 g Indileucin wurde mit 10 g Alkohol, 2 g einer alkoholischen Natronlösung, die 5 pCt. Natrium enthielt, und einem Ueberschuss von Jodmethyl $^1/_4$ Stunde auf 80—85° erwärmt. Die so erhaltene rothe Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser eine körnig krystallinisch erstarrende Substanz aus, welche in Benzol gelöst und durch Zusatz von etwas Ligroin von harzartigen Beimengungen befreit wurde. Nach Verdunsten desselben blieben schwach gefärbte Krystalle zurück, die zur Analyse mehrmals aus Aether umkrystallisirt wurden.

	Ber. für $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$	Gefunden
C	77.86	77.81 pCt.
H	5.34	5.5 »

Der Methyläther ist leicht löslich in Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, aus Alkohol krystallisirt er in grossen glasglänzenden, scheinbar klinorhombischen Prismen, welche bei 191—192° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schwach gelber Farbe, alkoholisches Kali verseift ihn beim Erwärmen.

Acetylverbindungen des Indileucins.

Als 1 Theil Indileucin mit 3 Theilen Natriumacetat und 20 Theilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 70—80° erhitzt wurden, resultirte eine braune Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz ein allmählich krystallinisch erstarrendes Harz ausschied. Dasselbe löste sich leicht in Benzol und schied sich auf Aetherzusatz als wenig gefärbtes Krystallmehl wieder ab. Dies Produkt ist ein Gemenge verschiedener Acetylverbindungen. Aus einer warmen, ätherischen Lösung schieden sich farblose Täfelchen in geringer Menge ab, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Darauf folgte eine scheinbar einheitliche Krystallisation von Nadeln vom Schmelzpunkt 155—160°, und einer Zusammensetzung, welche zwischen der der Di- und Triacetylverbindung in der Mitte liegt C 71.1, H 4.75. Die eingedampfte Mutterlauge gab endlich nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Ausfallen mit Aether ein Krystallpulver vom Schmelzpunkt 157—159° und der Zusammensetzung C 73.2, H 5.3.

Ganz anders verhält sich das oben erwähnte Reaktionsgemisch, wenn man es unter Umschütteln etwa 10 Tage stehen lässt und schliesslich auf 70—80° erwärmt. Wasser fällt jetzt ein in Benzol wenig lösliches Produkt, welches nach dem Waschen mit warmem Benzol ein gelbes Krystallpulver darstellt, das nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform intensiv gelb gefärbte flache Nadeln vom Aussehen des Anthrachinons liefert. Es hat dieses Produkt die Zusammensetzung eines Triacetylindileucins; jedoch ist der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden.

	Berechnet für $C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	70.59	70.5 pCt.
H	4.8	4.5 »

Die gelbe Farbe macht es indessen wahrscheinlich, dass neben der Acetylirung noch irgend eine andere Veränderung stattgefudgen hat. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 277—278°.

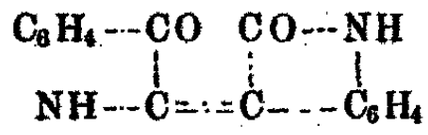
Endlich wurde noch versucht, den Sauerstoff des Indileucins durch Ammoniak zu verdrängen. Als 0.5 g der Substanz mit 25 g 30procentigem Ammoniak 6 Stunden auf circa 200° erhitzt wurden, resultirten neben unveränderter Substanz braune Oeltropfen, die krystalli-

nisch erstarrten, und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 209—210° und von basischen Eigenschaften lieferten.

Theoretisches.

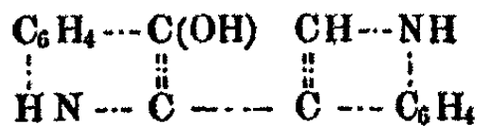
Vorstehende Untersuchung ist ursprüglich zu dem Zwecke unternommen worden, die Natur des Indirubins aufzuklären. Diese Aufgabe ist inzwischen von Baeyer auf einem anderen Wege gelöst worden, es handelt sich also jetzt nur noch darum zu zeigen, wie ein Körper von der Natur des Indileucins aus dem Indirubin gebildet werden kann.

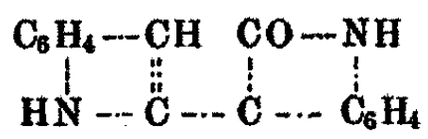
Das Indirubin hat nach Baeyer[1]) die Formel:



d. h. es ist ein Oxindol, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Indogengruppe ersetzt sind. Da nun bei der Reduktion desselben zu Indileucin ein Sauerstoffatom eliminirt wird, so muss entweder das Indogen oder der Oxindolrest ein solches verlieren.

Bedenkt man ferner, dass das Indogen ausserordentlich leicht reducirt wird, so gelangt man unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung des Indileucins $C_{16}H_{12}N_2O$ ist, zu folgenden beiden Formeln:

1) 

2) 

Zwischen diesen beiden Ausdrücken kann nach dem vorliegenden Material keine Auswahl getroffen werden, da das Verhalten des Indileucins gegen alkoholisches Natron und Jodmethyl sowohl mit 1) wie mit 2) zu erklären ist. In dem ersten Falle wäre dasselbe nämlich als ein Derivat des Indoxyls, in dem zweiten als ein Abkömmling des Oxindols aufzufassen.

Der Umstand, dass eine Triacetylverbindung existirt, lässt sich leichter mit Formel 1) in Einklang bringen. Bedenkt man indessen, dass diese Triacetylverbindung gelb ist und sich in ihrem Verhalten bedeutend von den anderen Acetylverbindungen unterscheidet, so wird man darauf kein grosses Gewicht legen können. Ueberhaupt entbehren alle Spekulationen über die Natur des Indileucins eines sicheren

[1]) Diese Berichte XVI, 2201.

Fundamentes, da es nicht gelungen ist, dasselbe durch Oxydation in Indirubin zurückzuführen. Es ist bei der Unbeständigkeit der Indolderivate auch denkbar, dass die dem Indirubin eigenthümliche Atomgruppirung durch die Reduction zu Indileucin eine wesentliche Umänderung erfahren hat.

---

246. Carl Forrer: Ueber Abkömmlinge des Phenylessigsäurealdehydes.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Phenylessigsäurealdehyd wurde nach dem Erlenmeyer'schen Verfahren durch Destillation einer mit Soda versetzten Lösung von Phenylchlormilchsäure dargestellt. 1 Th. der nach Glaser's Vorschrift bereiteten Phenylchlormilchsäure wurde mit 10 Th. einer wässrigen Kochsalzlösung und $^1/_2$ Th. Soda versetzt und dann im Dampfstrom unter allmählicher Hinzufügung von $^1/_4$ Th. Soda destillirt. Wegen der leichten Löslichkeit des Aldehydes wurde das wässrige Destillat mit Kochsalz gesättigt, von neuem destillirt und diese Operation mehrmals wiederholt. Die Ausbeute betrug circa 30 pCt. der angewendeten Säure oder 50 pCt. der Theorie.[1])

I. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylessigsäurealdehyd.

ω-Dichloräthylbenzol.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylessigsäurealdehyd verläuft in der normalen Weise, indem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird. Zur Ausführung dieser Operation ist es am zweckmässigsten, den gut getrockneten Aldehyd zu überschüssigem — das Doppelte der berechneten Menge — und mit Eis abgekühltem Pentachlorid allmählich zutropfen zu lassen, das Produkt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids anhaltend mit Wasser zu waschen und dann im Dampfstrom zu destilliren. Eine Chlorbestimmung ergab 38.98 pCt. Cl, während die Formel $C_8H_8Cl_2$ 40.57 pCt. verlangt.

Das ω-Dichloräthylbenzol ist frisch bereitet eine schwere, stechend und etwas nach Terpentinöl riechende, farblose Flüssigkeit, die aber

---

[1]) Vergl. auch Lipp, diese Berichte XVI, 1286.

selbst in verschlossenen Gefässen nach kurzer Zeit unter beständiger Chlorwasserstoffentwicklung dickflüssig wird. Bei der Destillation zersetzt es sich vollständig. Das ω-Dichloräthylbenzol wird schon in der Kälte von alkoholischem Kali unter Abscheidung von Chlorkalium angegriffen. Nach mehrstündigem Kochen, schneller beim Erhitzen auf 120°, ist es vollständig in ω-Chlorstyrol, das alte α-Chlorstyrol, verwandelt. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen wurde das so gewonnene Oel vermittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung von einer ganz geringen Menge Phenylacetylen befreit und dann der Destillation unterworfen. Es siedete bei 715 mm Druck bei 195.5—196.5° vollständig unzersetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für C_8H_7Cl	Gefunden
C_8	69.3	69.3 pCt.
H_7	5.1	5.5 »
Cl	25.6	25.4 »

Mit sehr concentrirtem alkoholischen Kali im zugeschmolzenen Rohr stark erhitzt, gab es ein chlorfreies Oel, welches bei der Destillation mit Wasser Phenylessigsäurealdehyd lieferte. Es stimmt dies vollständig mit den späteren Beobachtungen von Jutz[1]) überein, welcher gefunden hat, dass das ω-Chlorstyrol mit alkoholischem Kali Phenylvinyläther liefert, welcher leicht in Phenylessigsäurealdehyd übergeführt werden kann.

Die eben beschriebenen Reaktionen entsprechen folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Phenylessigsäurealdehyd}}{C_6H_5CH_2CHO} + PCl_5 = \underset{\omega\text{-Dichloräthylbenzol}}{C_6H_5CH_2CHCl_2} + POCl_3$$

$$\underset{\omega\text{-Dichloräthylbenzol}}{C_6H_5CH_2CHCl_2} = \underset{\omega\text{-Chlorstyrol}}{C_6H_5CH = CHCl} + HCl$$

Das ω-Dichloräthylbenzol ist das dritte Exodichloräthylbenzol, und damit sind zugleich alle möglichen Fälle erschöpft, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Exodichloräthylbenzole:

$C_6H_5CCl_2CH_3$, α*-Dichloräthylbenzol aus Acetophenon,[2])
$C_6H_5CHClCH_2Cl$, α*-ω-Dichloräthylbenzol aus Styrol,
$C_6H_5CH_2CHCl_2$, ω-Dichloräthylbenzol aus Phenylessigsäurealdehyd,

[1]) Jutz, Inaug.-Diss. München 1882.

[2]) α* bedeutet das α nach Baeyer's Schreibweise; vergl. dessen Abhandlung zur chemischen Nomenclatur in diesem Hefte.

aus diesen können durch Chlorwasserstoffabspaltung zwei Chlorstyrole entstehen:

Exochlorstyrole:

$C_6H_5CCl = CH_2$, α^*-Chlorstyrol,
$C_6H_5CH = CHCl$, ω-Chlorstyrol.

II. Nitrirung des Phenylessigsäurealdehydes.

Die Nitrirung des Aldehydes verdient besonderes Interesse, weil die Reduktion des Orthonitroderivates nach Baeyer's Untersuchungen glatt zum Indol führen muss. Da nun die direkte Nitrirung von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, versuchte derselbe auf einem anderen Wege zu dem Orthonitrophenylessigsäurealdehyd zu gelangen, indem er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen destillirte. Hierbei bildete sich indessen ein anderer Körper, der Anthroxanaldehyd, welcher nach Schillinger und Wleügel's[1]) Untersuchungen ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Verbindung.

Da es nach diesen Erfahrungen zweifelhaft war, ob das Orthonitroderivat überhaupt im freien Zustande existiren kann, schien es nothwendig, wenigstens doch den Versuch zu machen, durch direkte Nitrirung zu demselben zu gelangen, obgleich man sich wegen der leichten Veränderlickkeit des Phenylessigsäurealdehydes auf sehr geringe Ausbeuten gefasst machen musste.

Abgekühlter Phenylessigsäurealdehyd wurde tropfenweise in die zehnfache Menge farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1.47—1.5 bei —10 bis —15° eingetragen, und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Das durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Soda gereinigte Produkt bildete ein rothbraunes Harz, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Als das ätherische Extrakt dieses Destillates noch einmal im Dampfstrom übergetrieben wurde, erstarrte das zuerst übergehende Oel in Blättchen, das darauf folgende in feinen Nadeln.

Die so erhaltenen Blättchen zeigten Atlasglanz und schmolzen bei 100—106°. Bei der Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub und darauf folgender Destillation und Extraktion des Destillates mit Ligroin wurde ein Oel erhalten, welches der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte, aber alle Reaktionen des Indols — Pikrinsäureverbindung, Färbung von Fichtenholz, rother Niederschlag mit salpetriger Säure — in charakteristischer Weise zeigte. Es kann also wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die beschriebenen Blättchen aus Orthonitrophenylessigsäurealdehyd bestehen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2222.

Die Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 133—136°, gaben kein Indol, und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Nitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem der Paranitrobenzoësäure übereinstimmte. Es liegt hier also wohl der Paranitrophenylessigsäurealdehyd vor.

Obige Versuche sind im Wintersemester 1881—82 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer angestellt worden.

---

247. Adolf Baeyer u. Benno Homolka: Ueber das Chinisatin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Ak. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung über das Chinisatin[1]) haben wir es dahingestellt sein lassen, ob dasselbe durch Vereinigung des ω- oder α-Kohlenstoffatoms[2]) mit dem Stickstoff der Chinisatinsäure entsteht, und ob es in ersterem Falle ein Lactam oder Lactim ist. Das Studium der Einwirkung des Hydroxylamins hat nun ergeben, dass das Chinisatin ein ω-Lactim der Chinisatinsäure ist.

2, Chinisatoxim[3]).

Freies Hydroxylamin verwandelt das Chinisatin wie alle anderen schwachen, alkalischen Reduktionsmittel in einen blauen Farbstoff. Salzsaures Hydroxylamin liefert dagegen mit Leichtigkeit das Chinisatoxim.

Zur Darstellung des letzteren wurde Chinisatin mit etwas mehr als der berechneten Menge des salzsauren Salzes und mit 100 Th. absoluten Alkohols 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Die Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten orangefarbene Prismen, welche durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 208° und alle Eigenschaften des l. c. von uns beschriebenen Nitroso-γ-Oxycarbostyrils zeigten.

Das Resultat der Analyse stimmte ebenfalls mit dieser Annahme überein.

	Ber. für $C_9H_6N_2O_4$	Gefunden
C	56.84	56.9 pCt.
H	3.15	3.3 »

---

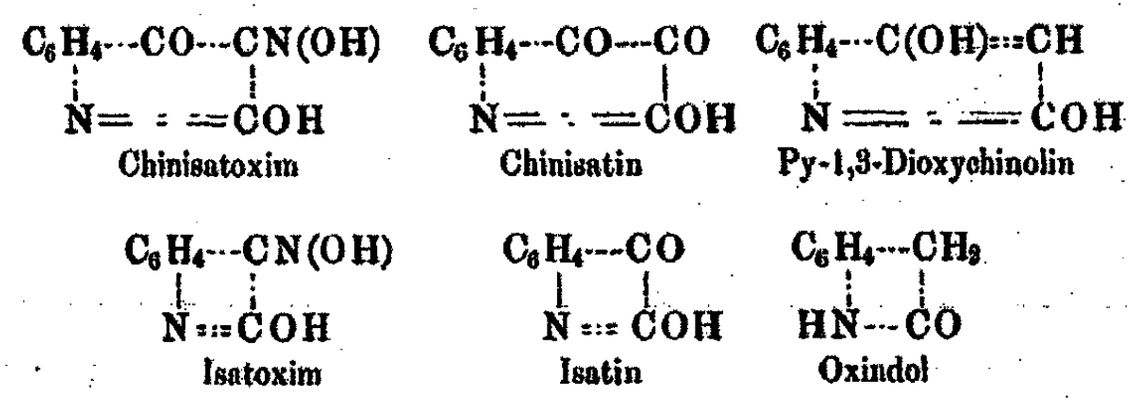
[1]) Diese Berichte XVI, 2216.

[2]) Vergl. Baeyer, zur chem. Nomenclatur, in diesem Heft.

[3]) Die Bezeichnung 2 soll hier bedeuten, dass das zweite Kohlenstoffatom des Pyridinringes vom Stickstoff aus gerechnet mit der Oximgruppe verbunden ist.

Ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Substanzen wurde durch die Ueberführung des Chinisatoxims in β-γ Dioxycarbostyril und Chinisatin beigebracht, welche ganz in derselben Weise verlief wie bei Anwendung von Nitroso-γ-oxycarbostyril.

Das Chinisatoxim steht daher in demselben Verhältniss zum Py(1,3) Dioxychinolin (γ-Oxycarbostyril) und zum Chinisatin, wie das Isatoxim zum Oxindol und zum Isatin:

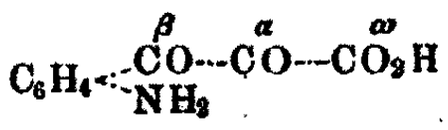


Isatin und Chinisatin geben mit Hydroxylamin unter einfacher Wasserabspaltung die entsprechende Oximverbindung, welche identisch ist mit dem aus Oxindol und Py-1,3-Dioxychinolin durch Einwirkung der salpetrigen Säure unter Umlagerung entstehenden Isonitrosokörper.

Bei Aufstellung der obigen Formeln ist die Annahme gemacht, dass das γ-Oxycarbostyril ein Lactim d. h. das Py-1,3-Dioxychinolin ist, was zwar nicht bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich ist. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure ist eine Umwandlung der Lactim- in die Lactamgruppe nicht zu erwarten, da umgekehrt das Lactam — Oxindol — durch salpetrige Säure in ein Lactim — Isatoxim — übergeführt wird[1]).

Dieser letztere Umstand macht es sogar wahrscheinlich, dass selbst wenn das γ-Oxycarbostyril ein Lactam wäre, die Isonitrosoverbindung ein Lactim sein müsste.

Da nun die Isonitrosoverbindung des γ-Oxycarbostyrils identisch ist mit dem Chinisatoxim, so ist damit auch die Constitution des Additionsproduktes von Hydroxylamin und Chinisatin festgestellt. Hieraus folgt, dass bei der Bildung des Chinisatins aus Chinisatinsäure:



der Stickstoff nicht mit dem α-, sondern mit dem ω-Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, d. h. dass das Chinisatin nicht ein Indol, sondern ein Chinolinderivat ist.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1710.

Was die Frage betrifft, ob es zur Klasse der Lactame oder Lactime gehört, so können wir für die Entscheidung derselben keine experimentellen Beweise beibringen, indessen macht die Analogie mit dem Isatin das Vorhandensein der Lactimgruppe im höchsten Grade wahrscheinlich.

Ebenso wie bei der Addition des Hydroxylamins zum Isatin die Lactimgruppe unverändert erhalten bleibt, so wird dies aller Wahrscheinlichkeit nach auch beim Chinisatin der Fall sein.

Damit wäre die Richtigkeit der in obiger Tabelle befindlichen Formel des Chinisatins so gut wie bewiesen.

---

248. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber die Dampfdichte des Chlorberylliums.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Interesse, welches von Seiten des periodischen Gesetzes sich an der Feststellung des wahren Atomgewichts des Berylliums knüpft, machte schon damals, als wir mit unseren ersten Versuchen über die Atomwärme des Metalls beschäftigt waren, den Wunsch in uns rege, die endgültige Entscheidung in dem Gesetz von Avogadro anstatt in demjenigen von Dulong zu suchen, durch Bestimmung der Dampfdichte irgend einer gasförmigen Verbindung des Elementes. Es gelang uns wirklich, die Aethylverbindung von Beryllium darzustellen; sobald wir aber versuchten, dieselbe zu destilliren, trat plötzliche und gewaltsame Dissociation ein. Die Methoden der Dampfdichtebestimmung bei hohen Temperaturen waren damals zu wenig ausgebildet, dass wir uns auf Versuche mit den Haloïdverbindungen von Beryllium einlassen konnten, zumal da wir gefunden hatten, dass Chlorberylliumgas Glas und Porzellan zerfrisst. Auch späterhin, nach Einführung der Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsprincip, wollte es dem Urheber der Methode, V. Meyer, nicht gelingen, die Dampfdichte von Chlorberyllium zu messen. Er äussert darüber (diese Berichte XIV, 1455) »Die Dampfdichte des Chlorberylliums vermochte ich nicht zu bestimmen, da es, obwohl sehr schön sublimirend, beim Verdampfen selbst im Stickgase stets etwas Chlor abgiebt.« Als wir neulich für krystallographische Zwecke metallisches Beryllium darstellten, hatten wir Gelegenheit, die Angabe V. Meyer's zu prüfen. Wir fanden, dass die Entwicklung von freiem Chlor nicht auf einer

wirklichen Dissociation des Chlorids[1]), sondern auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs der Luft beruht, welche das Chlorid in der Weise zersetzt, dass Oxyd und freies Chlor auftritt. Die wirklichen Schwierigkeiten, welche der Bestimmung des specifischen Gewichts des Chlorberylliumgases im Wege stehen, reducirten sich also darauf, den Dampf des Chlorids bei der Darstellung und während der Bestimmung vor jeder Berührung mit Glas, Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

Darstellung und Analyse des Chlorberylliums.

Es giebt nur ein einziges sicheres Mittel, absolut reines Chlorberyllium darzustellen, nämlich das Erhitzen des Metalls im trocknen Chlorwasserstoffstrome. So bereitet ist das Chlorid eine leicht schmelzbare und flüchtige schneeweisse Masse ohne den geringsten Stich ins Gelbliche von kleinen, bisweilen durchsichtigen Krystallen, welche zu einer wasserhellen, lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen. Der Schmelz- und Kochpunkt liegt viel niedriger, als gewöhnlich angenommen wird. Carnelley hat bekanntlich den Schmelzpunkt dieses Chlorids durch Experiment = 585 bis 617°, durch Berechnung = 547° bis 597° bestimmt. Da wir bei der Darstellung immer Platingefässe anwenden mussten, hatten wir nicht Gelegenheit, den Eintritt des Schmelzens genau zu beobachten; wir werden aber in dem Folgenden zeigen, dass wir die Dampfdichte des Chlorids unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen bestimmt haben, welche 100—150° niedriger als der von Carnelley berechnete oder experimentell gefundene Schmelzpunkt liegen.

Das Material zu jeder Dampfdichtebestimmung bereiteten wir aus 5—6 mg Berylliummetall, welches in einem engen Platinrohr (siehe Fig. 5), ausserhalb von einem schwer schmelzbaren Glasrohr umgeben, zuerst durch Erhitzen in einem Strome trockener Luft von jeder Spur Feuchtigkeit befreit war. Danach wurde Salzsäuregas (nach Davy's Vorschrift aus concentrirter Schwefelsäure und NH_4Cl bereitet) in gut geregeltem Strome über das Metall geleitet und nach dem Passiren einer Trockenröhre mit Phosphorsäureanhydrid in einem Stickstoffbestimmungsapparat absorbirt. Salzsäuregas greift das Metall bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht an. Sobald jede Spur von Luft aus der Röhrenleitung ausgetrieben war (was gewöhnlich mehrere Stunden dauerte), wurde das Metall erhitzt und der von demselben substituirte

[1]) Als wir mit den Vorbereitungen zu den folgenden Dampfdichtebestimmungen beschäftigt waren, erhielten wir briefliche Nachricht, dass Mr. Humpidge in Aberystwyth gleichzeitig dieselbe Aufgabe in Arbeit genommen. Es wurde die Abrede getroffen, dass wir beiderseits unsere eigene Arbeit unabhängig von einander fortsetzen und publiciren sollten.

Wasserstoff in dem graduirten Rohr aufgefangen und gemessen. Das gebildete Chlorid wurde in dem äussersten Theil der Platinröhre sublimirt. Diese Abtheilung des Platinrohrs wurde nachher mittelst einer Scheere abgeschnitten, eine gut anpassende Hülse von Platinblech (mit Gold gelöthet) über den offenen Theil des kleinen Platineimerchens geschoben und das Ganze in einer Einwägungsröhre von Glas gewogen. Nach dem Verlauf des Experiments erfuhr man durch Zurückwägung des leeren Eimerchens die Quantität von Chlorberyllium, welche darin eingeschlossen gewesen. Das Gewicht des Chlorids variirte in den einzelnen Versuchen zwischen 26 und 46 mg.

Nachdem wir gefunden, dass bei der Bereitung und Sublimation des Chlorids im Salzsäuregas kein freies Chlor auftritt, dass aber jede Spur Luft sogleich oxydirend wirkt, schritten wir zu den folgenden Destillationsversuchen mit Chlorberyllium in Salzsäure- und Kohlensäuregas bei höherer Temperatur.

Ein enges, 80 cm langes Rohr von Platinblech (siehe Fig. 4), mit Gold luftdicht gelöthet, wurde in einem passenden Rohr von böhmischem Glas eingelegt und in dem Glaser'schen Verbrennungsofen auf 706° C. (nach der Angabe des Luftthermometers) erhitzt. Eine Quantität von 0.3—0.4 g Berylliumchlorid wurde 4—6 Mal hin und zurück durch die rothglühende Röhre sublimirt, zuerst in einem Strome von Salzsäure-, nachher in Kohlensäuregas. Die Zuleitungsröhren waren in der Weise angebracht, dass die Richtung des Gasstromes beliebig gewechselt werden konnte (Fig. 4). Das austretende Gas wurde durch eine Kugelröhre mit Jodkaliumlösung geleitet. Es zeigte sich, dass das Molekül des Berylliumchlorids weder in Salzsäure- noch in Kohlensäuregas eine Zersetzung erleidet, sobald wir aber Spuren von Luft mit den Gasen eintreten liessen, zeigte sich sogleich freies Jod in der Kugelröhre. Dieser Versuch überzeugte uns, dass die Dampfdichte des Chlorids sehr gut in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu bestimmen sei.

Um uns zu überzeugen, dass das Chlorid rein war und nur aus Metall und Chlor bestand, analysirten wir eine Quantität von 0.3041 g. Das eingewogene trockene Metall wog 0.0377 g. Das damit äquivalente Wasserstoffvolumen betrug 80.41 ccm bei 0° und 760 mm und wog also = 0.007199 g. Diese Wasserstoffmenge ist äquivalent = 0.0327 g reinem Berylliummetall. Es berechnet sich also in dem von uns angewandten Metallpräparat 0.0050 g Oxyd, während der in der Platinröhre wirklich zurückgebliebene Rest 0.0041 g wog.

Das sublimirte Chlorid wurde unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber bestimmt (durch Wägen) = 0.2695 g.

Das Resultat der Analyse war also:

Eingewogenes Metall (trocken) = 0.0377 g Rückstand nach der Operation = 0.0041 g Oxyd	Metall = 0.0336 g
Gewicht des Berylliummetalls (berechnet aus dem Wasserstoffvolumen)	= 0.0327 g
Chlor, gefällt aus der Lösung des Chlorids	= 0.2695 g
Gefunden: Be + Cl	= 0.3031 g
Eingewogen: (als Chlorid)	= 0.3041 g.

Nachdem es also bewiesen, dass das Chlorberyllium rein war und dass sein Molekül wenigstens bei 706° in einer Kohlensäureatmosphäre keiner Dissociation unterliegt, schritten wir zu der

Ausführung der Dampfdichtebestimmung.

In der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften, 23. Februar 1874, beschrieb Dumas (C. R. 78, 536) ein neues, von Dulong vorgeschlagenes Princip zur Bestimmung der Dichte hochsiedender Dämpfe, welches auf die Verdrängung und Messung einer der verdampfenden Substanz äquivalenten Luftmenge beruhte. Aus der späteren Entwickelung dieses wichtigen Princips möchten wir nur die folgenden Hauptmomente hervorheben:

1) die ursprüngliche Anordnung der Methode von V. und C. Meyer (diese Berichte XI, 1867 und 2253), wonach die Erhitzung (bei niederen Temperaturen) in einem Mantelrohr, im Dampfe einer constant siedenden Substanz, bei hoher Temperatur im Perrot'schen Ofen geschieht und das verdrängte Gasvolumen in einem gradirten Rohr über Wasser aufgesammelt wird;

2) die von Crafts eingeführte Messung des Gasvolumens in einem Manometer, das bei constanten Temperaturen gehalten wird;

3) die Verbindung der Dampfdichtebestimmung mit einer genauen Messung der Temperatur durch die calorimetrische Methode (V. Meyer) oder das Gasverdrängungsverfahren (Crafts und Fr. Meier, diese Berichte XIII, 856);

4) der neueste Vorschlag von H. Schwarz (diese Berichte XVI, 1051), welcher als Erhitzungsgefäss eine schwer schmelzbare Glasröhre benutzt, welche in der eisernen Rinne eines gewöhnlichen Verbrennungsofens erhitzt wird und die verdrängte Luft in einem Stickstoffbestimmungsapparat aufnimmt. Es wird dadurch einem jeden Chemiker ein bequemer Ausweg eröffnet, Dampfdichtebestimmungen bei ziemlich hohen Temperaturen mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Laboratoriums, ohne besonders dazu beschaffter Apparate, auszuführen.

In den folgenden Versuchen haben wir die Vorzüge der früheren Methoden mit den besonderen Vorsichtsmassregeln, welche das eigenthüm-

liche Verhalten des Chlorberylliums bei Glühhitze erfordert, zu vereinigen versucht. Dazu haben wir eine Temperaturbestimmung mittelst des Luftthermometers mit der Methode verbunden, eine Ergänzung des Verfahrens, welche wir aus Erfahrung einem Jeden, der sich mit dieser Art von Dampfdichtebestimmungen beschäftigt, empfehlen möchten.

Auf die eiserne Platte eines schräg aufgestellten Glaser'schen Verbrennungsofens (siehe Fig. 1 und 2) war ein einfaches schmiedeeisernes Gestell von 2 Bügeln angebracht, woran 2 Röhren (abgeschnittene Stücke eines gewöhnlichen Gasleitungsrohres von etwa 22 mm lichter Weite) symmetrisch aufgehängt waren, so dass sie gleichförmig von sämmtlichen Flammen des Ofens umspült wurden. Die eine von diesen Röhren diente als Futteral des Erhitzungsrohres (von ausserordentlich schwer schmelzbarem böhmischen Glase), worin der Versuch ausgeführt wurde, die andere diente zur Aufnahme des Luftthermometers (eine Glasröhre von derselben Sorte und Kaliber, nur etwas kürzer, von 50 ccm Inhalt). Da das Chlorberyllium Glas so heftig angreift, dass eine jede Bestimmung, worin sein Dampf in irgend eine Berührung mit der Glaswandung der Röhre kam, vollkommen verfehlt war, wurde in der Erhitzungsröhre (Fig. 6) eine mit Gold luftdicht gelöthete Hülse von Platinblech eingeschoben, worin die Vergasung des Chlorids stattfand. Um das Hingleiten des Platineimerchens [1]) über die Mündung der Platinhülse zu erleichtern, wurde das Glasrohr an dieser Stelle ein wenig verjüngt (Fig. 6). Da Chlorberyllium sich in der Glühhitze mit Luft in der Weise umsetzt, dass Oxyd und freies Chlor gebildet wird, musste aus dem Rohr durch Auspumpen und fortwährendes Einleiten von trockner Kohlensäure mittelst eines engen Platinrohres jede Spur von Luft entfernt sein. Auch das Manometer »*a*« (Fig. 3), worin das verdrängte Kohlensäurevolumen aufgefangen wurde, enthielt vorher Kohlensäure. Dicht daneben befand sich das zweite Manometer »*b*« zur Messung des aus dem Luftthermometer ausgetriebenen Luftvolumens. Die beiden Schenkel jedes Manometers waren von einem äusseren Mantelrohr, das mit Wasser gefüllt war, umgeben und mit einer Millimetertheilung versehen. Jedes Millimeter an »*a*« entsprach durchschnittlich 0.067 ccm, in »*b*« 0.071 ccm. Das Quecksilberniveau in beiden konnte durch die Schlittenvorrichtungen (siehe Fig. 1 und 3) genau eingestellt werden. Obschon die Ablesungen ohne Kathetometer ausgeführt wurden, schliesst die Art des Kalibrirens (durch Auswägen mit Quecksilber) und die gewählten Dimensionen der Manometerröhren jede Möglichkeit aus, dass wir bei den einzelnen

[1]) Dasselbe befand sich vorher in der mit einem kurzen Glasrohr ausgefütterten Kautschukverbindung (Fig. 1) und fiel bei der leisesten Biegung derselben in das glühende Rohr.

Versuchen Fehler von mehr als höchstens $^1/_2$ mm (= 0.03 ccm) begehen konnten.

Der Einfluss eines solchen Fehlers auf die Dampfdichte ist verschwindend, auf die Temperaturbestimmung ist er bei höheren Wärmegraden nicht ohne Einfluss. Wir bezeichnen mit

V_0 das Volumen des Luftthermometers bei 0^0,

ω_0 das Volumen der capillaren Röhren zwischen Thermometer und Manometer,

W das im Manometer gemessene Luftvolumen,

t^0 die Temperatur im Ofen,

τ^0 die Anfangstemperatur,

Θ^0 die Temperatur der Luft in ω während des Versuchs,

δ^0 die Temperatur des Manometers,

α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft = 0.00367,

γ den Ausdehnungscoëfficienten des Glases = 0.00003.

Die Formel zur Berechnung der Temperatur wird

$$V_0 \frac{1+\gamma t}{1+\alpha t} + \omega_0 \frac{1+\gamma\Theta}{1+\alpha\Theta} + \frac{W}{1+\alpha\delta} = V_0 \frac{1+\gamma\tau}{1+\alpha\tau} + \omega_0 \frac{1+\gamma\tau}{1+\alpha\tau}$$

Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{V_0\gamma(1+\alpha t) - V_0\alpha(1+\gamma t)}{(1+\alpha t)^2} dt + \frac{1}{1+\alpha\delta} dW = 0$$

$$dt = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{(1+\alpha t)^2}{(\alpha-\gamma)(1+\alpha\delta)} dW.$$

Wird der grösste mögliche Fehler, dW = 0.03 ccm angenommen, so ist für $t^0 = 300^0$, dt = 0.67^0 C. [V_0 = 50.303 ccm] für $t^0 = 800^0$, dt = 2.28^0 C. Ein besonderer Versuch musste aber entscheiden, ob die Hitze der Flammen sich gleichförmig auf beide Röhren vertheilt, oder ob vielleicht irgend ein Mangel an Symmetrie in der Aufstellung Fehler verursacht, die ausserhalb der eben erwähnten Grenzen fallen. Als wir in jedes Rohr ein Luftthermometer anbrachten und mit den Manometern verbanden, fanden wir, dass es schwieriger war, eine niedrige Temperatur im Ofen gleichförmig zu erhalten, als eine höhere. Sobald die Röhren lebhaft glühen, ist dies leichte Sache, zwischen 400 und 500^0 C. beobachteten wir dagegen Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Thermometern, welche bisweilen sogar 12 oder 14^0 betrugen. Wir überzeugten uns aber, dass man durch geeignete Schirmvorrichtungen, welche jede Zugluft von dem Ofen abhalten, auch bei niederen Temperaturen eine gleichförmige Temperatur in beiden Röhren erhalten kann.

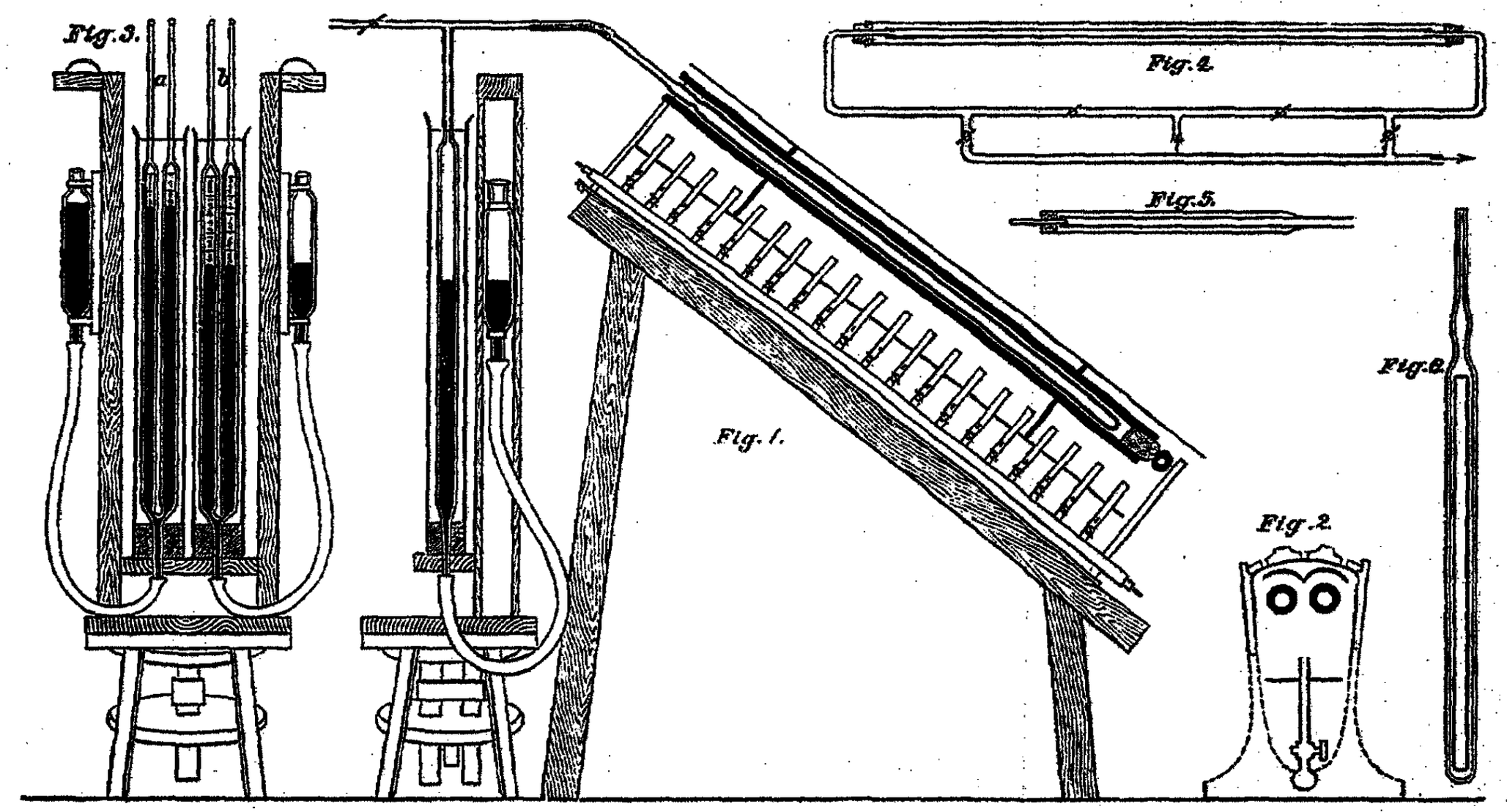


Fig. 3.
a
b
Fig. 1.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 2.

Folgende Tabelle enthält die Resultate unserer Experimente:

Versuch	Gewicht der Substanz g	Verdrängtes Kohlensäurevolumen bei 0° und 760 mm ccm	Temperatur (Luftthermometer) Grad C.	Dampfdichte des Chlorids »σ«	Bemerkungen
1.	0.0465	5.340	490	6.7 ...	Sehr langsame Verdampfung, Bestimmung unsicher.
2.	0.0279	5.168	520	4.174	Vollständige langsame Verdampfung.
3.	0.0379	9.556	589	3.067	Normaler Verlauf des Versuchs.
4.	0.0382	9.745	597	3.031	
5.	0.0373	9.339	604	3.090	
6.	0.0379	10.272	686	2.853	
7.	0.0390	10.306	720	2.926	
8.	0.0253	7.118	745	2.753	
9.	0.0409	11.323	812	2.793	

Die berechneten Dampfdichten des Chlorids sind für:

Atomgewicht von Be	Molekül des Chlorids	Dampfdichte
$Be''' = 13.65 = 3 \times 4.552$	$Be_2Cl_6 = 240$	8.310
$Be''' = 13.65 = 3 \times 4.552$	$Be\,Cl_3 = 120$	4.155
$Be'' = 9.10 = 2 \times 4.552$	$Be\,Cl_2 = 80$	2.770
$Be' = 4.55 = 1 \times 4.552$	$Be\,Cl = 40$	1.385

Das Molekül des Chlorberylliums ist also im vollkommenen Gaszustand (bei 686° bis über 800° C.) = $BeCl_2$. Bei niederen Temperaturen findet mit diesem Chlorid ein ähnliches Phänomen statt wie Cahours, Bineau u. A. für das Ameisensäure- und Essigsäurehydrat u. s. w. gefunden. Ueber 812° konnten wir mit unserem Apparat keine Bestimmungen ausführen.

Das Dulong'sche Prinzip setzt voraus, dass das von dem Dampfe verdrängte Gas sein Volumen von t^0 bis δ^0 gerade so zusammenzieht wie die Luft. Da wir mit trockener Kohlensäure arbeiteten, welche den Ausdehnungscoëfficient $\alpha_1 = 0.00371$ besitzt, sollte man

eigentlich die Zahlen der dritten Reihe der Tabelle mit einem Faktor k multipliciren:

$$k = \frac{1 + 0.00371\, t^0}{1 + 0.00367\, t^0}.$$

Der Werth von k in dem letzten Versuch No. 9, wo $t^0 = 812^0$ C. war, würde 1.007 betragen, d. h. wir würden, wenn der Versuch in Luft, statt in Kohlensäure ausgeführt wäre, ein Gasvolumen von 11.412 ccm, statt 11.323 ccm, im Manometer gemessen haben und die Dampfdichte 2.774, anstatt 2.793, gefunden. Es ist aber höchst zweifelhaft, ob der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bei hohen Temperaturen konstant $\alpha_1 = 0.00371$ bleibt, Regnault hegte zwar diese Vermuthung (Rel. des exper. I, 189), aber Amagat hat gefunden (Ann. chim. phys. [4] XXIX), dass schon wenig über 250° C. α_1 fast identisch mit α wird. Wegen dieser Unsicherheit und der Bedeutungslosigkeit der ganzen Correktion haben wir sie ausser Acht gelassen.

Angesichts dieser Resultate und der Thatsache, dass Avogadro's Gesetz, ohne Ausnahme als normirend für die Auffassung des Molekülbegriffes auf dem ganzen Gebiet der Chemie betrachtet wird, müssen wir die von uns früher vertretene Ansicht aufgeben, dass Beryllium ein dreiatomiges Element sei, welche wir hauptsächlich auf die Uebereinstimmung der Atomwärme des metallischen Berylliums ($Be''' = 13.65$) mit dem Gesetz von Dulong [1]) und auf die zahlreichen Analogien [2]) zwischen den physikalischen Constanten (Molekularwärme und Volumen) der Verbindungen von Beryllium einerseits und der seltenen Erdmetallen Sc, Er, Y u. s. w. andererseits stützten. Indem wir die Richtigkeit des periodischen Gesetzes auch in diesem wichtigen Fall anerkennen, heben wir zugleich das eigenthümliche Verhältniss hervor, dass bei Beryllium die beiden Gesetze von Dulong und Avogadro zu vollkommen entgegengesetzten Schlussfolgerungen über das Atomgewicht und die Valenz des Elementes führen, ein Verhältniss, welches im Bereich der metallischen Elemente vereinzelt dasteht.

Stockholms Högskolas Laboratorium, 11. April 1884.

---

[1]) »On the essential properties and chemical character of Beryllium« by Nilson & Pettersson. Proceed. R. S. 1880.

[2]) »On the molecular heat and volume of the rare earths and their sulphates« by Nilson & Pettersson, ibidem.

249. C. Böttinger: Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren theilte ich[1]) mit, dass Anilin und Brenztraubensäure heftig auf einander einwirken und dass Kohlensäure entweicht, berichtete aber, abgelenkt von anderen Beobachtungen, nichts über das bei dieser Reaktion entstehende Produkt. Herr Professor Ad. Baeyer theilte mir nun vor etlichen Wochen mit, dass Herr M. J. Lazarus beim Studium dieser Reaktion einen krystallisirten Körper gefunden habe und stellte mir die gewonnenen Resultate zur Verfügung. Da mir meine Berufsgeschäfte wenig Zeit übrig lassen, so bedauere ich dieselben der Gesellschaft in nur etwas ergänzter Form vorlegen zu können.

Ein Theil Brenztraubensäure und 5—6 Theile Anilin werden etwa 20 Minuten, d. h. bis zum Aufhören der Kohlensäure- und sichtbaren Wasserentwicklung mit einander erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit in abgekühlte, stark verdünnte Salzsäure eingetragen, worauf sich ein gelblich weisser Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und hernach aus einem Gemisch von Aetheralkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich ein Körper ab, welcher feine Nadeln bildet und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bleibt indessen gelöst und trocknet schliesslich mit dem Verdunsten des Lösungsmittels zu einer zähen Masse aus, der ich durch dreimal wiederholtes Behandeln mit sehr verdünntem heissem Alkohol noch eine gewisse Menge des vorhin erwähnten krystallisirten Körpers, in allerdings stark verunreinigter Form, zu entziehen vermochte. Der Rückstand bildet schliesslich eine zähe, bräunliche Masse, in welcher

[1]) Diese Berichte X, 363. Ich erwähnte, diese Berichte XI, 1878, dass die Glyoxylsäure so heftig auf Anilin einwirken, dass Kohlensäure, Wasser und Anilin entweichen. Das Produkt dieser Reaktion wurde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung mit Wasser gekocht und bildete dann eine bräunliche Masse, welche zweifelsohne in naher Beziehung zu einer Substanz von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2$ steht, da die Analyse den bedeutenden Kohlenstoffgehalt der Substanz darthat. 0.2003 g Substanz lieferten 0.5954 g Kohlensäure und 0.1207 g Wasser, entsprechend 81.1 pCt. Kohlenstoff und 6.72 pCt. Wasserstoff. — Siehe G. Schultz, diese Berichte XVI, 2600 und B. Tollens, über Anhydroformaldehydanilin, diese Berichte XVII, 657. Ich bemerke, dass ich den Körper schon vor Jahren gewonnen und analysirt habe, weil ich ihn nicht krystallisirt erhielt, nicht darüber berichtete. Seine Eigenschaften sind sonst in Uebereinstimmung mit den von Tollens angegebenen.

noch Krystallnadeln des vorhin erwähnten Körpers eingebettet sind, wie die Beobachtung mit der Loupe erkennen lässt, und schmilzt schon beim Einstellen in den Trockenschrank (Wasserbad).

Die Ausbeute an reinem krystallisirten Körper ist sehr gering. Derselbe scheidet sich aus Alkohol in weissen Rosetten aus, welche von einzeln, farblosen Nadeln zusammengesetzt werden. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich isolirte, nachenförmige, farblose, durchsichtige Nadeln aus. Der Körper schmilzt bei 194—195° und destillirt, wenn er in kleinen Mengen erhitzt wird, ohne Zersetzung. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung; beim Erwärmen der Flüssigkeit zersetzt er sich, indem neben wenig Anilin, Sulfosäuren entstehen. Der Körper löst sich zunächst in concentrirter Salzsäure, besonders wenn diese mit etwas Alkohol versetzt worden ist; den man nachher verjagt; die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag und wird auch von Platinchlorid gefällt. Wird der Körper mit Alkohol und concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht Anilin, welches theilweise alkylirt ist. Der Alkohol verwandelt sich in Aether. Die Röhre öffnet sich mit starkem Druck, aber es entweicht nur ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Schüttelt man den Röhreninhalt mit Aether aus und verdunstet diesen, so gewinnt man einen in Wasser nicht löslichen, flüssigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, ätherisch und zugleich etwas stechend riechenden Körper, welcher von Bichromat und Schwefelsäure zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure oxydirt wird.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

0.1445 g Substanz lieferten 0.389 g Kohlensäure und 0.091 g Wasser, entsprechend 73.41 pCt. Kohlenstoff und 6.99 pCt. Wasserstoff.

0.154 g Substanz lieferten 0.4155 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser, entsprechend 73.51 pCt. Kohlenstoff und 7.10 pCt. Wasserstoff.

0.1275 g Substanz lieferten 0.3442 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser, entsprechend 73.6 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff.

0.158 g Substanz lieferten 15.25 ccm Stickstoff[1]) bei 25° C. und 715 mm Druck, entsprechend 10.45 pCt. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{14}H_{16}N_2O$, welche verlangt:

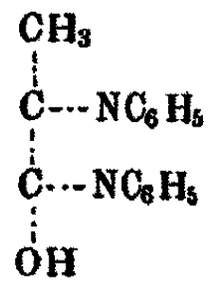
Kohlenstoff 73.6 pCt., Wasserstoff 7 pCt., Stickstoff 12.3 pCt.

---

[1]) Die Stickstoffbestimmung wurde von Herrn Lazarus ausgeführt. Die Einrichtungen meines Laboratoriums gestatteten mir nicht, sie zu wiederholen.

Böttinger.

Hiernach erscheint der Körper als das Oxyderivat des Aethylidendiphenamins; die Annahme, derselbe möchte zu den Chinoxalinen des Herrn O. Hinsberg[1]) in Beziehung stehen, etwa



sein, scheint mir durch die analytischen Ergebnisse und das Verhalten des Körpers ausgeschlossen.

Das oben erwähnte, nicht krystallisirende Produkt der beschriebenen Reaktion steht zu dem eben beschriebenen Körper, aber auch zur Brenztraubensäure in naher Beziehung und setzt sich, wie die beigefügte Analyse und die nachstehenden Reaktionen zeigen, aus einer gewissen Menge des krystallisirten und eines sauerstoffreicheren Körpers zusammen.

0.3576g Substanz lieferten 0.9356g Kohlensäure und 0.2248g Wasser, entsprechend 71.34 pCt. Kohlenstoff und 6.98 pCt. Wasserstoff.

Die Substanz löst sich in concentrirter, warmer Salzsäure auf; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Wird der Körper mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 160° erhitzt, so zersetzt er sich. Die Röhre öffnet sich mit bedeutendem Druck; es entweichen viel Kohlensäure und ein mit grüngesäumter Flamme brennender Körper. Der Röhreninhalt besteht aus einer Lösung von salzsaurem Anilin. Wesentlich dieselben Resultate werden erzielt, wenn eine alkoholisch-salzsaure Lösung der Substanz auf 150° erhitzt wird. Sie unterscheiden sich von denen, die der krystallisirte Körper bei derselben Reaktion giebt, nur durch den Zutritt von Kohlensäure, welche in reichlicher Menge erzeugt wird. Der Körper löst sich nicht in Barytwasser oder in Natronlauge. Kocht man ihn indessen mit Natronlauge oder erhitzt man seine mit Natronlauge versetzte alkoholische Lösung im Rohr auf 150°, so spaltet er Anilin ab.

Im Anschluss an Vorstehendes bemerke ich noch, dass Herr Lazarus aus Brenztraubensäure und Paratoluidin eine bei 238° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen hat, welche

[1]) Diese Berichte XVII, 319.

nach der Formel: $C_{16}H_{20}N_2O$ zusammengesetzt ist, da die Analyse derselben entsprechende Werthe gab:

0.155g Substanz lieferten 0.423 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser, entsprechend 74.43 pCt. Kohlenstoff und 8.02 pCt. Wasserstoff.

0.150g Substanz lieferten 0.410 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser, entsprechend 74.54 pCt. Kohlenstoff und 7.92 pCt. Wasserstoff.

Worms a./Rh., 12. März 1884.

---

250. D. de Loos: Aruba-Bitterwasser.

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

Auf der niederländisch-westindischen Insel Aruba giebt es einige Bitterwasserquellen, aus denen die Eingeborenen nicht zu trinken wagen, weil sie, des bitteren Geschmackes wegen, das Wasser für kupferhaltig halten, doch trinken es die Ziegen in Ermangelung süssen Wassers ohne nachtheilige Folgen zu spüren. Der Gefälligkeit des Hrn. A. J. van Koolryk auf Aruba verdanke ich die Zusendung einer halben Flasche jenes Bitterwassers aus der Quelle zu Antikroeri.

Soweit das Quantum es erlaubte, untersuchte ich dieses Wasser und erhielt folgendes Resultat:

1 L enthält 11.16 g Mineralstoffe auf einen Theil aus Magnesiumsalzen bestehend, denen der Bittergeschmack zuzuschreiben ist. Der Chlorgehalt beträgt 6.64 g, der Magnesiumgehalt 0.54 g pro Liter.

Weiter enthält das Wasser Schwefelsäure, sehr wenig Kalk, Alkalien und viel sogar am Geruch leicht zu erkennenden Schwefelwasserstoff.

Kupfersalze fehlen ganz.

Berechnet man das Magnesium als Chlormagnesium, so beträgt dies 2.13 g pro Liter; das übrige muss dann aus Chloriden und Sulfaten von Alkalien und ein wenig Calciumsulfat bestehen.

---

251. D. de Loos: Asche von Krakatao.

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

Der Gefälligkeit des Hrn. Dr. van Nooben zu Buitenzorg auf Java verdanke ich ein kleines Quantum der Asche, welche erwähnter Herr während der Eruptionen zu Krakatao (Ende August) zu Buitenzorg auflas.

Diese Asche wurde von mir grösstentheils quantitativ untersucht.

Da ein grosser Theil aus mitgeführtem Sande besteht, stimmen die quantitativen Bestimmungen der an verschiedenen Stellen aufgesammelten Asche natürlich nicht gänzlich unter einander.

Die Analyse ergab mir:

0.80 pCt. löslich in Wasser	enthaltend: Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Kali, Natron.
5.70 » » » Salzsäure	grösstentheils Ferrioxyd und wenig Ferrooxyd und Aluminiumoxyd.
93.50 » unlöslich in Säuren.	
100.00	

Der in Säuren unlösliche Theil enthält:

64.05 Siliciumdioxyd,
6.54 Ferrioxyd (mit sehr wenig Ferrooxyd),
13.08 Aluminiumoxyd,
1.80 Calciumoxyd.

Magnesia, Kali und Natron, Chlor und Schwefelsäure wurden qualitativ bestimmt.

Cliden, im Februar 1884.

---

252. C. Schmitt und A. Cobenzl: Ueber die Zusammensetzung der im käuflichen Stärkezucker enthaltenen unvergährbaren Substanz und deren Ermittelung. [1])

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den letzten beiden Jahrzehnten ist über den käuflichen Stärkezucker in wissenschaftlichen Zeitschriften vieles, in der Tagespresse aber — angeregt durch die Arbeiten, welche die gesundheitsschädliche Wirkung desselben darthun sollten — noch viel mehr geschrieben worden, was sich bei näherer Betrachtung als unwahrscheinlich, jedenfalls aber als auf falschen Voraussetzungen beruhend, herausstellen musste.

A. Schmitz sowohl als J. Nessler, Letzterer veranlasst durch die Versuche des Ersteren, haben sich für die gesundheitsschädliche Wirkung des käuflichen Stärkezuckers bezw. des damit gallisirten Weines ausgesprochen. Beide schreiben diese Wirkung direct oder indirect den in dem Zucker enthaltenen unvergährbaren Substanzen zu. v. Mering kommt dagegen in seiner Abhandlung: »Enthält der Kartoffelzucker gesundheitsschädliche Stoffe?«, zu dem Resultate: »Die unvergährbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers, welcher aus Stärke-

[1]) Die Mittheilung der HHrn. Schmitt und Cobenzl ist ihrer Länge wegen der Publikations-Commission zur Beurtheilung unterbreitet und dadurch der unveränderte Abdruck derselben verzögert worden. Unter dem auf Seite 599 bereits erwähnten Gallisin ist die in diesem Aufsatze näher charakterisirte Substanz zu verstehen. Die Redaktion.

mehl durch Kochen mit reiner Säure dargestellt wird, erzeugen nicht nur keine gesundheitsschädlichen Wirkungen, sondern besitzen, da sie zur Gruppe der Kohlenhydrate gehören, einen bedeutenden Nährwerth.«

Durch diese Widersprüche angeregt, hielten wir es um so mehr geboten, dieser Frage näher zu treten, als die grosse volkswirthschaftliche Bedeutung, welche der Herstellung und Verwendung des Stärkezuckers zuzuschreiben ist, von Niemandem bestritten werden kann. Die von uns bei der Bearbeitung des Gegenstandes gewonnenen Resultate werden in allen ihren Einzelheiten, soweit diese die allgemeine, chemische und physiologische Seite der Frage berühren, mit Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände, in dem demnächst erscheinenden Jahresbericht unserer Anstalt veröffentlicht werden. Heute wollen wir nur den rein chemischen Theil, soweit er bisher fertig gestellt und für den theoretischen Chemiker Interesse hat, unter möglichster Vermeidung alles Nebensächlichen, behufs Sicherung der Prioritätsrechte zur Kenntniss bringen.

In sämmtlichen Abhandlungen wird von unvergährbarer Substanz oder unvergährbaren Substanzen gesprochen, von der schon Anthon sagte, sie sei kein Gummi mehr, aber auch noch kein Zucker; ihm schliessen sich Mohr und E. Schmitt an, ohne dass sie über deren Eigenschaften mehr sagen, als dass sie der Einwirkung der Hefe widerständen und sich durch fortgesetztes Kochen in Zucker unter Caramelbildung überführen liessen und nicht krystallisirbar seien.

Neubauer war es vorbehalten, in seiner Abhandlung: »Ueber das optische Verhalten verschiedener Weine und Moste, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine«, die unvergährbaren Substanzen weiter zu charakterisiren, und gelang es ihm unter Benutzung der von ihm entdeckten, stark rechtsdrehenden Wirkung eine Methode ausfindig zu machen, mit Hülfe deren es gelingt, die bis dahin zweifelhafte Erkennung der mit Kartoffelzucker befremdeten Weine, nahezu absolut sicher zu stellen. Zur Reindarstellung der Substanzen hat er es aber auch nicht gebracht, denn er schreibt: »Ich bin mit der weiteren Reinigung dieser Körper, die mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint, beschäftigt und werde darüber, sofern sie mir überhaupt gelingen sollte, später berichten. So viel glaube ich aber schon jetzt annehmen zu dürfen, dass wir es hier weder mit Dextrin, noch mit einer Mischung von Dextrin und Zucker zu thun haben, sondern dass in der That, wie auch schon Anthon angiebt, bei der Umsetzung der Stärke ein Zeitpunkt eintrete, bei welchem die Flüssigkeit eine bedeutende Menge eines Stoffes enthält, der kein Gummi mehr, aber auch noch nicht Zucker geworden ist.«

Auch Béchamp scheint nach der Angabe von G. Chancel bereits früher einen Körper im Weine gefunden zu haben, der mit dem von Neubauer beschriebenen eine Aehnlichkeit zu haben schien, wenn

nicht gar identisch gewesen ist. v. Mering bezeichnet in der erwähnten Abhandlung die unvergährbare Substanz als Dextrin. Wir wollen nun sehen, in wie weit die von den erwähnten Autoren gemachten Angaben mit den unserigen übereinstimmen.

Im Anschluss an die oben erwähnte Arbeit von C. Neubauer ward genau, wie dort angegeben, Traubenzucker in Gährung versetzt und nach Beendigung derselben weiter verarbeitet. Ebenso wie Neubauer erhielten auch wir schliesslich zwei syrupdicke Lösungen, die sich aber bald, wie unten gezeigt werden soll, in ihrem Verhalten chemischen Agentien gegenüber so ähnlich, eigentlich gleich verhielten, dass man sie als gleichartiger Natur betrachten konnte.

Schon bei der ersten Wiederholung der erwähnten Angaben, als wir die durch Aetherfällung erhaltene, concentrirte, wässerige Lösung mit 90procentigem Alkohol schüttelten, erschien es als sehr naheliegend, dass der in Lösung gegangene Theil mit dem ungelöst gebliebenen gleichartig sein dürfte, da die syrupöse Masse sich einerseits im Wasser in jedem Verhältniss löst, andererseits aber der 90procentige Alkohol beim Schütteln mit dem Syrup Wasser aufnimmt und zugleich einen Theil desselben löst. Sagt ja Neubauer selbst, dass sich der mit Alkohol gefällte Theil in 45procentigem Weingeist vollständig löst, was auch thatsächlich der Fall ist. Unbegreiflich erscheint die Angabe, dass diese erhaltenen Syrupe Fehling'sche Lösung nur noch schwach reduciren sollen, wogegen es sich zeigte, dass das Reduktionsvermögen dieser Syrupe ein so ausgeprägtes ist, dass man den Gehalt solcher Lösungen direkt durch Titriren quantitativ bestimmen kann.

Wir wollen im Folgenden nur beschreiben, welchen Gang wir befolgten und wie wir aus dem Syrup eine chemisch vollkommen bestimmte Verbindung abschieden.

5 kg reinen Traubenzuckers, wie ihn die Firma Remy & Wahl in Neuwied in den Handel bringt, ward unter Zusatz von Hefe vergähren gelassen. Bei einer Temperatur von 18—20° C. und einer Concentration von 20 pCt. der Lösung war die Gährung nach 5 bis 6 Tagen vollendet. Es wurde filtrirt, die vollkommen helle, fast farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft und der erhaltene Syrup noch warm in eine geräumige Flasche gebracht, mit einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol heftig durchgeschüttelt, wodurch der Syrup sehr zähe ward, sich aber mit dem Alkohol nicht mischte. Letzterer wurde abgegossen, durch neuen, absoluten Alkohol ersetzt und wiederum geschüttelt. Hat man dieses Abgiessen und Schütteln mit neuem Alkohol, welcher zugleich dem Syrup das Wasser und andere Beimengungen, wie noch unvergohrenen Zucker, organische Säuren u. s. w. entzieht, mehrmals wiederholt, so geht der ursprüngliche Syrup schliesslich in eine krümmliche, gelblichgraue Masse über. Diese wird nun in eine grosse Reibschale gebracht

und mit einem Pistill unter erneutem Zusatz von Alkohol, dem eine gleiche Menge wasserfreien Aethers zugesetzt worden, kräftig durchgeknetet und verrieben. Nach einiger Arbeit zerfällt die ganze Masse zu einem grauen Pulver. Von grosser Wichtigkeit ist, dass das Verfahren des Reibens nicht ausgesetzt werden darf, sowie auch möglichst rasches Arbeiten und thunlichste Vermeidung jeglichen Luftzutrittes sehr zu empfehlen ist, da sonst die Substanz durch Wiederanziehen von Wasser sofort wieder klebrig wird und in einen Syrup zerläuft. Der erhaltene Brei wird möglichst rasch an einer kräftigen Saugpumpe abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mit Aether nachgewaschen und rasch unter einem Exsiccator mit frischer, concentrirter Schwefelsäure gebracht. Chlorcalcium lässt sich hierbei nicht anwenden, da dasselbe weitaus hygroskopischer ist, als die Substanz selber.

In diesem Stadium ist die Substanz grau und kann zu den meisten Versuchen als genügend rein verwendet werden. Um sie aber rein weiss zu erhalten, wird sie in Wasser gelöst und in ungefähr 40 procentiger Lösung mit viel frisch ausgeglühter, reiner Thierkohle anhaltend gekocht, hierauf wird filtrirt und bis zur starken Syrupdicke auf dem Wasserbad eingedampft. Diese Lösung von lichtweingelber Farbe wird noch warm in ganz dünnem Strahl in einen grossen Ueberschuss eines Gemisches gleicher Theile wasserfreien Alkohols und Aethers im ungefähren Verhältniss von ein Theil Syrup zu mindestens 50 Theilen Gemisch unter kräftigem Schütteln gegossen. Es gelingt auf diese Art, die neue Verbindung als ganz feines, rein weisses Pulver zu erhalten, welches sich schnell zu Boden setzt bei längerem Stehen mit dem Aether. — Alkohol zieht bald das Wasser aus demselben an, zieht und zerfliesst; es muss daher sofort nach der Abscheidung abgegossen und rasch mit einer gleichen Mischung übergossen werden. Hierauf wird die Substanz abgesaugt, wie oben mit Alkohol und Aether gewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung, für die wir in der Folge den Namen »Gallisin« vorschlagen, ist vollkommen weiss und hat ungefähr das Aussehen wie Stärkemehl.

Unter dem Mikroskop erweist es sich als vollkommen amorph, ohne irgend welchen charakteristischen Bau. An die Luft gebracht zerfliesst, wie oben angedeutet, das Gallisin bedeutend rascher, als geglühtes Chlorcalcium in einen dicklichen Syrup, der bald weiter Wasser aufnimmt und dünnflüssig wird. Es ward der Versuch gemacht, ob zwischen dem aufgenommenen Wasser und dem Gallisin ein bestimmtes Gewichtsverhältniss bestehe, und zu diesem Zwecke eine gewogene Menge desselben unter eine Glocke neben Wasser gestellt.

0.5668 g Substanz nahmen nach einigen Stunden um 0.3602 g zu, nach ungefähr 12 Stunden im Ganzen um 0.440 g, nach 36 Stunden um 0.579 g zu.

Wie ersichtlich, ist also kein bestimmtes Verhältniss zwischen den Gewichten des Gallisins und des aufgenommenen Wassers, da das Gallisin schon nach der ersten Wägung 39 pCt. Wasser enthielt, was einer Aufnahme von 12 Molekülen Wasser entsprechen würde, während die letzte Wägung an 20 Moleküle grenzt. Weiter wurde der Versuch als unwesentlich nicht fortgeführt.

Das Gallisin ist in wasserfreiem Aether, Chloroform, Kohlenwasserstoffen unlöslich, äusserst schwer löslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol (zum Unterschiede von Glucose, die leicht löslich ist) und Eisessig. Ebenso löst sich Gallisin in einem kochenden Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und absolutem Alkohol. Diese Lösungen, die erst durch längeres Kochen erfolgen und durch eine geringe Spur Wasser sehr begünstigt werden, werden auf Zusatz von Aether flockig gefällt. Die flockige Ausscheidung wird nach einigem Stehen pulverig und hart, so dass sie beim Reiben mit einem Glasstab knirscht; es setzt dies voraus, dass keine Spur Wasser in der Lösung war, widrigenfalls entweder der Niederschlag bald klebrig wird, oder die Fällung gleich in syrupösen Tröpfchen geschieht.

Das Gallisin zeigt in concentrirter, wässriger Lösung, oder wenn es trocken auf Reagenzpapier gelegt wird und an der Luft Wasser anzieht, deutlich saure Reaktion. Die concentrirte, wässerige Lösung zeigt folgendes Verhalten, welches es theils charakterisirt, theils auch von den Zuckerarten, Kohlenhydraten resp. Dextrinen deutlich unterscheidet:

Mit Bleizuckerlösung » Bleiessig » Quecksilberchlorid » salpetersaurem Quecksilber » Eisenchlorid » Jodtinctur » Chlorcalcium, Chlorbaryum	keinerlei Veränderung auch beim Erwärmen und längerem Stehen.

Mit Barythydrat: geringe weisse Fällung, nur in sehr concentrirter Lösung; besonders auf Zusatz von Alkohol.

Mit salpetersaurem Silber: anfangs keine Aenderung, bald aber beim Erwärmen, besonders auf Zusatz von etwas Ammoniak tritt lebhafte Reduktion unter Ausscheidung von metallischem Silber ein.

Uebermangansaures und doppelchromsaures Kali werden lebhaft reducirt. Bei Anwendung des ersteren in schwach alkalischer Lösung tritt beim Schütteln und schwachem Erwärmen sofortige Entfärbung und Abscheidung von Mangansuperoxyd ein.

Doppelchromsaures Kali in schwach schwefelsaurer Lösung giebt beim Erwärmen bald eine grüne Lösung, wobei zugleich eine lebhafte Gasentwickelung beobachtet werden kann.

Fehling'sche und Knapp'sche Lösung werden leicht reducirt (zum Unterschied von Dextrin, welches nicht reducirend wirkt) und ward bei genauerem Verfolg dieser Reaktion folgendes Verhalten gefunden:

1) 0.3348 g Substanz wurden auf 100 ccm gelöst und mit Fehling'scher Lösung titrirt,
   10 ccm Fehling entsprechen 32.5 ccm obiger Lösung,
   10 ccm » » 32.6 ccm » »
   10 ccm » » 0.05 g Glucose.
2) 2.1100 g Substanz wurden auf 200 ccm gelöst,
   10 ccm Fehling entsprechen 10.5 ccm dieser Lösung,
   10 ccm » » 10.3 ccm » »

Die Fehling'sche Lösung wird hierbei ungefähr in dem Maasse wie von Milchzucker reducirt.

3) 0.4832 g Substanz auf 100 ccm gelöst und mit Knapp'scher Lösung titrirt,
   20 ccm Knapp entsprechen 22.9 ccm dieser Lösung,
   20 ccm » « 0.05 g Glucose.

Die Lösung wurde bei dieser Titrirung cubikcentimeterweise zugesetzt. Beobachtet wurde, dass die Knapp'sche Lösung ziemlich schnell und leichter als die Fehling'sche reducirt wird.

In diesen Versuchen also entsprechen demgemäss:

0.05 g Glucose	1) 0.10898 g Gallisin	
	2) 0.10972 g »	
	3) 0.110653 g »	
	Im Mittel: 0.109784 g Gallisin.	

Concentrirte Lösungen von Gallisin verhindern die Fällung von Eisensalzen mit Ammoniak oder Alkalihydraten vollständig auch beim längeren Kochen, indem dunkelbraunschwarze Lösungen resultiren, die lebhaft dem Aussehen und dem Geruche nach an Lösungen von Zucker in kochenden Alkalihydratlösungen erinnern. Mit Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat erhalten.

Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder Oxalsäure im Wasserbade geht das Gallisin in Traubenzucker über. Gallisin mit neuer frischer Hefe in wässriger Lösung versetzt, gährt nicht ebenso mit Käseferment; bleibt jedoch Gallisin in verdünnter, rein wässriger Lösung stehen, so zersetzt es sich bald unter lebhafter Schimmelpilzbildung.

Gallisin giebt schon unter 100° Wasser und Kohlensäure unter lebhaftem Aufschäumen ab. Der Geschmack des Gallisins ist zuerst ein sehr schwach süsslicher, später fade.

Zur Analyse wurde wiederholt gelöstes und wieder gefälltes Produkt genommen, welches ganz rein, weiss und fein pulverig aussah.

Bei allen vorbereitenden Operationen muss äusserste Vorsicht gebraucht werden, dass die Substanz möglichst wenig mit Luft in Berührung kommt, da sie sonst sofort Wasser anzieht, wie dies auch thatsächlich bei der ersten Analyse geschehen ist.

I. 0.3078 g Gallisin gaben 0.4874 g Kohlensäure und 0.2088 g Wasser.

II. 0.2632 g Gallisin gaben 0.4245 g Kohlensäure und 0.1740 g Wasser.

III. 0.2532 g Gallisin gaben 0.4045 g Kohlensäure und 0.1638 g Wasser.

	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_{10}$	Gefunden I.	II.	III.	Im Mittel
C	43.90	43.18	43.98	43.57	43.58 pCt.
H	7.32	7.54	7.35	7.19	7.36 »

Diese Formel, welche nach den analytischen Befunden unter Beibehaltung von C_{12} als die einzig mögliche erscheint, wird noch durch eine Reihe von Abkömmlingen des Gallisins bekräftigt.

Optisches Verhalten.

Hierüber haben schon Neubauer und Andere Beobachtungen gemacht, die aber selbstverständlicher Weise der Wahrheit nicht entsprechen können, da sie mit Lösungen operirten, deren Gehalt nach damaligen Umständen nicht genau bestimmt werden konnte.

Leider gelang es auch uns bisher nicht sichere Daten aufzufinden, die die Möglichkeit geben würden, das specifische Drehungsvermögen des Gallisins definitiv festzustellen. Farblose Lösungen von mehr als 54 pCt. Gehalt herzustellen, um sie zur Polarisation zu verwenden, ist nicht gelungen, da die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit zu gering wird, nur um, sei es Interferenz, sei es Halbschatten, Beobachtungen zu machen. Letztere Methode mit dem neuester Zeit von Landolt angegebenen und in der Werkstätte von Schmidt und Haensch in Berlin ausgeführten Apparat erlaubte schärfere Einstellung und wurde auch bei unseren Versuchen angewandt. Die Beobachtungen wurden derart angestellt, dass jedesmal die Graddifferenz der Einstellung zwischen einer mit Gallisinlösung und einer mit gleichgefärbtem Wasser gefüllten Röhre gleicher Länge abgelesen wurde. Die Lichtquelle waren leuchtende Gasflammen, also weisses Licht. Mittlere Tempe-

ratur 20° C. Andere Lösungsmittel als Wasser konnten leider wegen der sonstigen Unlöslichkeit des Gallisins nicht angewendet werden.

Folgende Versuche wurden ausgeführt:

I. 54.5808 g Gallisin zu 100 ccm Lösung gebracht gaben eine Drehung von 84.40° nach Rechts als Mittel von 6 Ablesungen. Rohrlänge 2 dm.

II. 27.2904 g Gallisin zu 100 ccm Lösung gebracht gaben eine Drehung von 43.73° nach Rechts als Mittel von 5 Ablesungen. Rohrlänge 2 dm.

III. 10.6000 g Gallisin zu 100 ccm gelöst gaben eine Drehung von 19.20° im Mittel von 4 Beobachtungen. Rohrlänge 2.2 dm.

IV. 7.7540 g Gallisin zu 100 ccm gelöst gaben eine Drehung von 25.67° im Mittel von 5 Ablesungen. Rohrlänge 4 dm.

Nimmt man die Formel $\alpha_j = \frac{\alpha}{p \cdot l}$, wo α = Ablenkung, p = Gehalt des Cubikcentimeters der Lösung an Grammen Substanz und l = Rohrlänge in Decimetern, zur Berechnung, so erhält man für α_j folgende Zahlen:

I. α_j = 77.32°
II. » = 80.10°
III. » = 82.33°
IV. » = 82.76°.

Es scheint also demgemäss das Rotationsvermögen für das Gallisin, wie es aus bisherigen Versuchen, die noch weiter unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Lösung und verschiedener Lichtquellen fortgesetzt werden, hervorgeht, bei abnehmender Concentration zu steigen.

Gallisin-Baryum. Wird eine reine, concentrirte, wässerige Lösung des Gallisins mit einer alkoholischen Barytlösung im Ueberschuss von Alkohol versetzt, so entsteht ein flockigweisser Niederschlag, der sich leicht absetzt. Derselbe ward abfiltrirt; durch Waschen mit Alkohol von überschüssigem Baryt befreit und hierauf nochmals in wenig Wasser gelöst und die schwache, trübe Lösung filtrirt, wobei etwas kohlensaures Baryt zurückbleibt und sofort mit viel Alkohol versetzt.

Diese zweite Ausscheidung ist reiner, mehr weiss, als die erste. — Sie wurde abfiltrirt, sorgfältig mit Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet.

Vollkommen rein ist diese Verbindung kaum zu erhalten, da sie sich sehr bald unter Gelbfärbung zersetzt, sehr schnell Kohlensäure anzieht und nicht leicht eine constante Zusammensetzung besitzt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Diese Lösung reagirt deutlich alkalisch, trübt sich sehr bald unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt

und reducirt Fehling'sche und Knapp'sche Lösung. Bei einem analytischen Versuch zeigte sich bald, dass die eben dargestellte Verbindung Wasser gebunden hält, das aber wegen Zersetzung, durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht bestimmt, hingegen durch Gewichtsabnahme beim Stehen über Schwefelsäure bestimmt werden kann. Zu diesem Zweck wurde die frisch dargestellte Verbindung, nachdem sie mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure gestellt, sofort nach dem Verdunsten des Aethers gewogen und dann bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure stehen gelassen.

I. 0.4030 g Substanz verloren 0.0414 g Wasser.

II. 0.2591 » » » 0.0271 » »

	Berechnet für $C_{12}H_{22}BaO_{10} + 3H_2O$	Gefunden. I.	II.
H_2	10.44	10.27	10.46 pCt.

Hexacetylgallisin. Wird Gallisin unter Druck mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid bei 130—140° 2—3 Stunden hindurch behandelt, so erfolgt vollständige Lösung. Die erhaltene bräunliche Masse wird auf Zusatz von Wasser flockig gefällt, nicht aber durch Alkohol. Man kann daher leicht durch Behandeln mit Alkohol das entstandene Produkt von dem nicht angegriffenen Gallisin trennen. Die alkoholische Lösung wird zunächst auf dem Wasserbad, um den Ueberschuss an Anhydrid zu verjagen, eingedampft, wieder mit Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und unter dem Exiccator verdunsten lassen. Es blieb eine farblose, glasartige Masse zurück, die zerrieben zur Analyse verwendet wurde.

I. 0.1996 g Substanz gaben 0.3643 g Kohlensäure und 0.1253 g Wasser.

II. 0.5452 g Substanz gaben 0.9944 g Kohlensäure.

III. 0.2423 g Substanz gaben 0.4396 g Kohlensäure und 0.1523 g Wasser.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4(C_1H_3O_2)_6$	Gefunden I.	II.	III	Im Mittel.
C	49.65	49.78	49.74	49.48	49.67 pCt.
H	6.21	6.97	—	6.98	6.97 »

Das Hexacetylgallisin ist, wie schon bemerkt, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w.

Wird Gallisin 4—5 Stunden lang auf 170—180° mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht viel Essigäther neben wenig Acetylderivat und anderen, nicht näher bestimmbaren, braunen, in Alkohol unlöslichen Massen.

Gallisinkalium. Wird eine absolut alkoholische Lösung des Hexacetylgallisins mit einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Al-

kohol versetzt, so entsteht zunächst ein gelblich gefärbter Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst, auf Zusatz aber von mehr Kalilösung bis zur eben schwach alkalischen Reaktion, wieder herausfällt. Der entstandene Niederschlag ward abgesaugt, mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser keine alkalische Reaktion mehr zeigte, und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Unter dem Exiccator getrocknet, zeigt sich die Verbindung als ein schwach gelblich gefärbtes, bedeutend weniger, als das Gallisin, hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht löslich ist. Die erhaltene Lösung reagirt deutlich alkalisch.

Bei obiger Umsetzung ist aber zu bemerken, dass trotz der deutlich alkalischen Reaktion der Lösungen, Essigäther in bedeutenden Mengen auftritt. Diese Erscheinung, sowie der Umstand, dass sich, wie die Analyse zeigt, eine Monokaliumverbindung bildet, deutet darauf hin, dass sich zwar bei fünf Acetylgruppen die Reaktion nach der Gleichung

$$C_{12}H_{18}O_4\left\{\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ CH_3COO\end{matrix}\right. + 5KOH = C_{12}H_{18}O_4\left\{\begin{matrix}(CH_5)\\ CH_3COO\end{matrix}\right. + 5CH_3COOK,$$

bei einer aber nach der Gleichung

$$C_{12}H_{18}O_4\left\{\begin{matrix}(OH)_5\\ CH_3COO\end{matrix}\right. + C_2H_5OK = C_{12}H_{18}O_4\left\{\begin{matrix}(OH)_5\\ OK\end{matrix}\right. + CH_3COOC_2H_5$$

vollzieht. Es wäre hier zu bemerken, dass, wenn man Essigsäureanhydrid mit absolut alkoholischer Aetzkalilösung zusammenbringt, der Geruch nach Essigäther auch bei Ueberschuss von Alkali scharf hervortritt, also die Reaktion wenigstens theilweise nach folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>O + C_2H_5OK = CH_3COOK + CH_3COOC_2H_5.$$

Das Gallisinkalium scheint nach Vorhergehendem und nach der Analyse einen zum Austausch gegen Basen geeigneteren Wasserstoff zu haben als die anderen, da sonst wahrscheinlich mehrere Atome Kalium eintreten würden. Ausserdem scheint das Kalium nicht an eine Carboxylgruppe gebunden zu sein.

Das Gallisinkalium schäumt schon bei schwachem Erwärmen unter Abgabe von Wasser und geringen Mengen von Kohlensäure auf.

Bei der Analyse wurden folgende Daten gefunden:

I. 0.5875 g Substanz gaben 0.1401 g schwefelsaures Kali.

II. 0.3077 g Substanz gaben 0.4432 g Kohlensäure, 0.1574 g Wasser und 0.0477 g Rückstand.

Ber. für $C_{12}H_{23}KO_{10}$		Gefunden I.	II.
K	10.66	10.69	10.80 pCt.
C	39.34	—	39.28 »
H	6.28	—	5.96 »

Gallisinblei. Wird eine concentrirte wässerige Lösung von Gallisinkalium mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, nebst einem Ueberschuss von Alkohol, versetzt, so fällt ein flockig weisser Niederschlag aus. Derselbe abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein wenig hygroskopisches weisses Pulver dar, das in Wasser sehr leicht löslich ist, desgleichen in alkoholischer Bleizuckerlösung. Ein Zusatz von etwas basisch essigsaurem Bleioxyd, welches die ursprüngliche Fällung ebenfalls sehr begünstigt, fällt die Verbindung sofort wieder. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.2701 g Substanz gaben 0.2153 g schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0.2562 g Substanz gaben 0.2068 g schwefelsaures Bleioxyd.

Berechnet für $C_{12}H_{22}PbO_{10} + PbO$		Gefunden I.	II.
Pb	54.76	54.46	55.14 pCt.

Uebergang des Gallisins in Traubenzucker.

Schon Neubauer hat die Angabe gemacht und indirekt den Beweis geliefert, dass diese Verbindung einerseits durch die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Stärke entsteht, selbst aber durch dieselbe Wirkung in Traubenzucker übergeht.

Zunächst wurden die Versuche mit den durch Eindampfen der vergohrenen Flüssigkeiten erhaltenen syrupdicken Rückständen gemacht. Dieselben, mit demselben Gewicht von Oxalsäure im Oelbade auf 103—104° 2—3 Stunden lang erhitzt, gaben nach dem Absättigen der Oxalsäure mit Kalk, Filtriren und Eindampfen einen dicklichen, rein süss schmeckenden Syrup, der nach wenigen Tagen zu einem Krystallbrei von reiner Glucose erstarrte.

Wichtig war es hiernach zu wissen, ob dieser Uebergang ein quantitativer sei. Es wurden zu diesem Behufe 21.1 g Gallisin zu 1 L Wasser gelöst, davon 100 ccm zur Titrirung verwendet und mit den anfangs gegebenen Zahlen übereinstimmende Resultate gefunden. Der Rest von 900 ccm, enthaltend 18.99 g Gallisin, wurde mit 10 g reiner Oxalsäure verarbeitet und zwei Stunden auf 105° erhitzt, hierauf die Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat auf 1000 ccm

verdünnt, dann 100 ccm auf 500 ccm verdünnt und gegen Fehling-sche Lösung gestellt.

10 ccm Fehling entsprechend 0.05 Glucose { 22.4 ccm obiger Lösung. 22.5 » »

10 ccm Fehling entsprechen also 0.085075 Gallisin. Die Umwandlung war daher noch keine vollständige, es ward der Rest von 900 ccm, enthaltend 17.091 g in Arbeit genommenes Gallisin, mit weiteren 10 g Oxalsäure 4 Stunden lang erhitzt, hierauf neutralisirt und das Filtrat auf 1000 ccm verdünnt. Davon 100 ccm auf 500 ccm gestellt.

10 ccm Fehling gleich { 19.1 ccm. 19.2 »

10 ccm Fehling entsprechen also 0.065459 g verarbeiteten Gallisin.

Die Umwandlung war also noch keine vollendete, der Rest von 900 ccm, enthaltend 15.382 Gallisin, ward neuerdings mit 10 g Oxalsäure 4 Stunden behandelt.

Diesmal färbte sich die Lösung gelb und roch stark nach Caramel. Nach dem Neutralisiren auf 1000 ccm verdünnt. Davon 100 auf 500 ccm.

10 ccm Fehling gleich { 22.7 ccm. 22.9 »

10 ccm Fehling also gleich 0.07014 g Gallisin. Die Bräunung und speciell das Zurückgehen der reducirenden Kraft deutet entschieden darauf hin, dass ein Zeitpunkt eintritt, wo entweder der schon gebildete Zucker oder das ursprüngliche Gallisin zerstört wird; eine Beobachtung, die schon Anthon gemacht haben muss.

Oxydation des Gallisins mit Salpetersäure.

Zu 400 g concentrirter Salpetersäure, die sich in einem grossen Kolben befanden, wurde eine auf 150 ccm gebrachte Lösung von 100 g Gallisin in Wasser gegossen. Fast augenblicklich tritt schon in der Kälte eine äusserst stürmische Reaktion unter Entwickelung von rothen Dämpfen ein, wodurch sich die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt. Nach Verlauf der heftigen Einwirkung, die länger als ½ Stunde anhält, wurde der Kolben schwach erwärmt, so lange als noch eine Gasentwickelung stattfindet, und hierauf erkalten lassen, von etwas ausgeschiedener Oxalsäure abfiltrirt, die Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion mit concentrirter Kalilauge versetzt und wieder mit Essigsäure stark angesäuert. In die Kälte gestellt, setzen sich bald schöne, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln eines sauren Kalisalzes an, die sich bald vermehren. Es wurde die Lösung abgegossen, die Krystalle abgesaugt und mit kaltem Wasser, in dem sie schwer

löslich sind, mehrmals nachgewaschen und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das Salz als feine, weisse, seidegläuzende Nadeln. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation setzt noch weitere Krystalle an, ebenso die der zweiten und dritten u. s. w. Wir erhielten so über 20 pCt. des angewandten Gallisins an reinem Kalisalz. Die wässerige Lösung desselben reagirt deutlich sauer.

Analysirt gab dasselbe folgende Zahlen:

I. 0.2845 g Substanz gab 0.1025 g schwefelsaures Kali.
II. 0.2731 g » » 0.1002 g » »
III. 0.3017 g » » 0.3031 g Kohlensäure, 0.1044 g Wasser und 0.0754 g kohlensaures Kali.[1])
IV. 0.3132 g Substanz gab 0.3074 g Kohlensäure, 0.1064 g Wasser nur 0.0803 g kohlensaures Kali.

	Berechnet für $C_6H_9KO_8$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
C	29.03	—	—	29.57	29.00	29.28 pCt.
H	3.63	—	—	3.84	3.77	3.81 »
K	15.73	16.15	16.44	—	—	16.29 »

Aus diesen Analysen geht demgemäss hervor, dass wir es mit einer zweibasischen Säure von der Formel $C_6H_{10}O_8$ zu thun haben. Es wurde daher versucht ein neutrales Salz darzustellen und dasselbe in der Form eines Silbersalzes dadurch zu erhalten, indem eine wässerige Lösung des Kalisalzes kalt mit einer solchen von salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde. Es entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, sich aber bald grau und endlich schwarz unter Zersetzung färbt.

Eine Analyse des abfiltrirten und an der Luft getrockneten Niederschlages ergab:

0.2088 g Substanz gab 0.1036 g Silber.

	Ber. für $C_6H_8Ag_2O_8$	Gefunden
Ag	50.95	50.83 pCt.

Es wurde versucht die freie Säure darzustellen und zu diesem Zwecke die Lösung des Kalisalzes mit Bleizuckerlösung versetzt, der entstandene weisse Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in Wasser suspendirt, in der Kochhitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei gab nach dem Eindampfen einen dicken starksauren Syrup, der nicht krystallisirte. Im Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, im Aether nicht.

---

[1]) Das Salz schäumt beim Erhitzen sehr stark auf, es kann daher die Kaliumbestimmung bei den Verbrennungen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Die freie Säure wurde zur näheren Charakteristik mit Ammoniak versetzt und der entstandene Krystallbrei von Ammonsalz aus einer kleineren Retorte trocken destillirt. Neben Ammoniak, Pyrrol, das an der mit Salzsäure erhaltenen Rothfärbung gleich erkannt werden konnte, und anderen empyrreumatischen Dämpfen ging auch ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Sublimat über.

Wir haben sonach Grund zur Annahme, dass wir es hier mit Zuckersäure oder einer Isomere derselben zu thun haben, halten uns zu einem definitiven Ausspruch vorerst nicht berechtigt, hoffen aber in Kurzem in der Lage zu sein, in einer weiteren Mittheilung Näheres hierüber berichten zu können.

Verhalten des Gallisins beim Erhitzen.

Es wurde Gallisin im Wasserstoffstrom in einem Kölbchen, das sich in einem Wasserbade befand, erhitzt. Das entweichende Wasser und die Kohlensäure wurde in Absorptionsapparaten aufgefangen und gewogen. Schon bei 65° fand ein sehr lebhaftes Aufschäumen statt, bei 100° war die Masse zu einem dicken, zähen, bernsteingelben Syrup geschmolzen und als die Apparate an Gewicht nicht mehr zunahmen, ward der Versuch als beendigt angesehen.

Die Wägung der Apparate ergab eine Zunahme von 17.2 pCt. Wasser und 13.7 pCt. Kohlensäure, was einer Abspaltung von 4 Mol. Wasser (Ber. 18.0 pCt.) und 1 Mol. Kohlensäure (Ber. 13.4 pCt.) entspricht.

Die im Kölbchen zurückgebliebene und nach dem Erkalten glasartig gewordene Masse hat den äusseren Eigenschaften nach das Verhalten des Gallisins und konnte vorläufig nur eine Baryumverbindung nach der beim Gallisinbaryum angegebenen Weise erhalten werden.

Dieselbe, im Aeussern dem Gallisinbaryum ähnlich aussehend, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.3145 g Substanz gab 0.1024 g schwefelsauren Baryt.

II. 0.2370 g Substanz gab 0.0766 g schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{23}O_8)_2Ba$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	19.49	19.14	19.00 pCt.

Bis jetzt kann aus Vorhergehendem geschlossen werden, dass das Gallisin wohl Wasser und Kohlensäure abgespalten hat, ersteres aber beim Auflösen im Wasser wieder aufgenommen worden ist, da durch die Verbindungszahlen der Baryumverbindung blos auf eine Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure gedeutet wird. Nähere Aufklärung kann erst durch die eventuelle Isolirung der Verbindung selbst erreicht werden.

Nachweis des Gallisins im gallisirten Wein.

Es war selbstverständlich von hohem Interesse, die Verbindung im gallisirten Wein direkt nachzuweisen und chemisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck ward ein gallisirter Wein von bekannter Herkunft und Zusammensetzung dahin verarbeitet. Der Wein (nach den zuverlässigen Angaben des gegenwärtigen Besitzers) wurde aus rheinpfälzischen Trauben im Jahre 1873 unter Zusatz von Stärkezucker bereitet und enthielt unter Anderem nach einer im November vergangenen Jahres ausgeführten Analyse in 100 ccm in Grammen ausgedrückt:

Alkohol	8.8
Freie Säure = ($C_4H_6O_6$)	0.56
Extrakt	5.5
Mineralstoffe	0.22
Glycerin (unc.)	0.48
Weinstein	0.19

und zeigte im Wild'schen sowie im Lippich-Landolt'schen Polaristrobometer bei 220 *mm* Röhre nach dem Behandeln mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig eine Rechtsdrehung von 8.33°.

Es wurde eine grosse Menge desselben in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und der rothbraune Rückstand von sehr zäher Consistenz mehrmals in der Wärme mit viel gewöhnlichen Methyl alkohol behandelt. Während durch Fällen der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Aethylalkohol die Extraktivstoffe mit in den Niederschlag gehen würden, gelingt es auf obige Art eine Lösung zu erhalten, die verhältnissmässig wenig Extraktivstoffe enthält. Dieselbe zunächst mit Thierkohle behandelt, gab auf Zusatz von viel absolutem Aethylalkohol eine weisse, flockige Fällung, die rasch abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann nochmals in sehr wenig Wasser gelöst wurde. Die erhaltene, fast ganz helle Lösung wird unter heftigem Schütteln in ein kaltes Gemisch gleicher Theile absoluten Alkohols und Aethers gegossen.

Man erhält so eine rein weisse, pulvrige Fälllung, die in jeder Weise die charakteristischen Eigenschaften des Gallisins zeigt.

Eine Analyse davon gab folgende Zahlen: 0.3873 g gaben 0.6227 g Kohlensäure und 0.2575 g Wasser.

	Berechnet auf $C_{12}H_{24}O_{10}$	Gefunden
C	43.90	43.85 pCt.
H	7.32	7.39 »

Es wurde die Barytverbindung in der schon angegebenen Weise angestellt und auch hier dieselben Eigenschafen gefunden.

Ebenso konnte das auch seine Unlöslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. charakterisirte Acetylderivat erhalten und bestimmt werden.

Zum Schlusse dieser Mittheilung bemerken wir noch, dass nach den bei den physiologischen Versuchen, die sowohl mit Thieren wie mit Menschen in umfangreicher Weise an unserer physiologisch-chemischen Abtheilung von Hrn. Dr. A. Pfeiffer ausgeführt worden, von einer direkten oder indirekten gesundheitsschädlichen Wirkung des Gallisins oder des damit behafteten Traubenzuckers nicht die Rede sein kann.

Es ist demnach höchlichst zu bedauern, dass mehrfach Leute, welche Stärkezucker zum Gallisiren des Weines verwendet hatten, ohne damit ihre Abnehmer täuschen zu wollen, lediglich deshalb zu schweren Geldstrafen und theilweise Gefängniss verurtheilt wurden, weil sie fahrlässiger Weise gesundheitsschädliche Stoffe verkauft haben sollten.

Wiesbaden, Schmitt's Laboratorium.

---

253. W. Spring: Bemerkungen über ein Referat des Herrn Dr. Gabriel.

(Eingegangen am 22. März.)

In einem im Hefte No. 4 dieser Berichte erschienenen Referate über eine jüngst veröffentlichte Abhandlung des Herrn E. Jannettaz fasst Herr Dr. Gabriel jene Abhandlung so auf, als sei sie eine neue Widerlegung meiner Experimente über die Bildung chemischer Verbindungen durch Druck. Da diese Auffassung eine irrthümliche ist, denn sie schreibt Herrn Jannettaz eine Meinung zu, welche er nicht mehr hat, und da in Folge dessen experimentell bewiesene Thatsachen in Miscredit gebracht werden können, so sei es mir gestattet sie zu berichtigen.

Was die Bildung von Verbindungen durch Druck anbelangt, sagt Herr Jannettaz folgendes: »Nous reconnaissons tout d'abord que des combinaisons peuvent se produire entre des corps, même à l'état de poudres sêches, sous l'influence d'une forte pression. . . . . Après la publication de la note de M. Spring, nous avons vu que le désaccord était un pur malentendu. M. Spring ne parvient à combiner, dans ces conditions (nämlich wenn man nicht mehr wie einmal das Pulvergemisch comprimirt) qu'une faible partie des éléments; ce n'est qu'après avoir plusieurs fois répété la même opération qu'il arrive à combiner la masse plus ou moins complètement.«

In seiner Abhandlung hat Herr Jannettaz nur den Zweck, zu beweisen, dass durch eine einzige Pressung nur einige Tausendstel der

Substanzen sich verbinden und keineswegs, dass durch wiederholte Pressungen die Verbindung keine vollständige sein kann. Uebrigens habe ich dasselbe schon im Jahre 1882[1]) hervorgehoben, als ich mich mit der Bildung von Legirungen beschäftigte und dasselbe im darauf folgenden Jahre ausdrücklich wiederholt.[2]) Das Misverständniss zwischen Herrn Jannettaz und mir hat einfach darin seinen Grund, dass meine Originalabhandlungen Herrn Jannettaz nicht früh genug bekannt waren. Es ist wohl überflüssig, wiederholen zu müssen, dass die vielen Pressungen eines und desselben Pulvers nur den Zweck haben, die Substanzen inniger zu mischen.

Der einzige Punkt, in welchem Herr Jannettaz und ich noch nicht einig sind, beruht auf der Interpretation einer Thatsache: Herr Jannettaz glaubt nämlich die Ursache der Bindung der Körper durch Druck in der bei der Pressung möglicherweise entstandenen Wärme gefunden zu haben. Ich theile diese Meinung nicht und zwar, weil ich ziemlich grosse Mengen von Zink-, Magnesium-, Cadmium- und Aluminiumsulfid durch Druck dargestellt habe, wo doch diese Körper selbst bei einer Temperatur, wo der Schwefel gasförmig ist, nicht entstehen. Es ist auch ersichtlich, dass wenn bei der Pressung die Temperatur bis zur Entzündung des Eisens oder des reducirten Kupfers im Schwefel gesteigert würde, die Reaktion nicht nach Verbindung einiger Tausendstel aufhören würde, sondern, dass die Metalle im Schwefel weiter brennen würden, gerade als wenn man sie im Reagensrohr erwärmt. Herr Jannettaz findet also in seinen eigenen Experimenten die Widerlegung seiner Interpretation. Nach Verlauf einiger Wochen werde ich auf denselben Gegenstand und neue Versuche zurückkommen und hoffe ich alsdann beweisen zu können, dass die bei den Experimenten des Herrn Jannettaz angeblich entstandene Wärme nicht durch die Pressung des Pulvers, sondern durch Reibung des Kolbens im Cylinder hervorgerufen worden ist und dass man diese Reibung leicht vermeiden kann.

---

[1]) Diese Berichte XV, 595a.
[2]) Diese Berichte XVI, 999a.

254. L. Gabriel: Entgegnung auf die Bemerkungen etc. des Hrn. W. Spring.

Der Vorwurf, ich hätte in meinem Referat die Abhandlung des Hrn. Jannettaz irrthümlich als eine neue Widerlegung der Versuche des Hrn. Spring aufgefasst, ist unzutreffend, da mein Referat nichts weiter als eine Zusammenstellung der von Hrn. Jannettaz gewonnenen Resultate enthält.

---

255. R. Blochmann: Phenolphtaleïn als Indicator zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen.

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

Baeyer's Phenolphtaleïn wurde zuerst von E. Luck[1]) als Indicator empfohlen und ist seitdem vielfach als Ersatz für Lakmus in der Alkalimetrie und Acidimetrie in Anwendung. Beim Titriren ammoniakhaltiger Flüssigkeiten ist es nicht brauchbar, zur Bestimmung alkalischer Erden und reiner Alkalien giebt es aber keinen schärferen Indicator als reines Phenolphtaleïn.

Beim Titriren von kohlensauren Alkalien erhält man nur in der Siedehitze brauchbare Resultate, in der Kälte tritt bereits Entfärbung ein, sobald jene in Bicarbonate übergeführt sind. Diese Entfärbung findet jedoch nicht plötzlich statt, es lässt sich daher die volumetrische Bestimmung von kohlensauren neben ätzenden Alkalien mittelst Phenolphtaleïn nicht mit derselben Schärfe anführen, mit der sich reine Alkalien und alkalische Erden bestimmen lassen. Die Eigenschaft der freien Kohlensäure auf die Phtaleïnlösung entfärbend zu wirken, welche das Titriren bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien erschwert, begründet die Anwendung dieses Indicators zur Bestimmung von Kohlensäure in Gasgemischen, welche keine andere Säure enthalten.

Füllt man ein Reagensglas mit ausgeathmeter Luft, setzt nun 1—2 ccm Kalkwasser und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, so wird, wenn man das Gläschen mit dem Daumen verschliesst und umschüttelt, die Flüssigkeit nach kurzer Zeit entfärbt. Diese Entfärbung findet auch dann noch statt, wenn die Kohlensäure in grösserer Verdünnung vorhanden ist, als sie die freie atmosphärische Luft bietet. Man kann sich hiervon leicht mit Hülfe einer Flasche von etwa einem

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. XVI (1877), 332.

halben Liter Inhalt überzeugen. In einer Platinschale kocht man etwas destillirtes Wasser aus, fügt 3 Tropfen einer Lösung von reinem Phenolphtaleïn in 60procentigem Alkohol (1 : 1000) und tropfenweise Kalkwasser zu, bis die Flüssigkeit deutlich gefärbt erscheint. Wenn man diese schwach alkalische Lösung in die mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche giesst, dieselbe mit einem Korkstopfen verschliesst und kräftig umschüttelt, so wird die Färbung bald verschwinden, wenn man nicht mehr Kalkwasser, als der in 500 ccm atmosphärischer Luft enthaltenen Kohlensäure entspricht (0.25 ccm) zugesetzt hatte. War mehr Kalkwasser verwendet, so verschwindet die Färbung nicht, es ist dann die Flasche von Neuem mit Luft zu füllen, welche man durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen einer Schenkel fast bis auf den Boden der Flasche reicht, in dieselbe hineinsaugt. Dass die Entfärbung nicht etwa infolge der Zerstörung des Farbstoffes durch einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft stattfindet, geht daraus hervor, dass sie sogleich wieder erscheint, sobald man den Inhalt der Flasche alkalisch macht.

Mit Hülfe dieses Indicators lässt sich die Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume u. s. w. leicht und mit Sicherheit annäherungsweise bestimmen, indem man entweder von einem bestimmten Luftvolum ausgeht und solange aus einem Messgefäss Kalkwasser zugiebt, bis nach längerem Schütteln keine Entfärbung mehr eintritt, oder indem man ein bestimmtes Quantum Kalkwasser anwendet und das Luftvolum misst, dessen Gehalt an Kohlensäure gerade zur Sättigung des Kalkwassers ausreicht. Anfangs glaubte ich, dass die erste Art und Weise den Zweck am besten erreichen lassen würde, habe sie aber nach einigen Versuchen wieder aufgegeben und die andere benutzt, welche es in der That gestattet mit den einfachsten Mitteln die Kohlensäure in Gasgemischen innerhalb beliebiger Grenzwerthe mit Sicherheit zu bestimmen, worüber ausführlich im dritten Heft der Zeitschrift für analytische Chemie mit den erforderlichen Belegen berichtet werden wird.

Für den Farbstoff, welcher durch Destillation von Eichenholz mit überhitztem Wasserdampf von Lux [1]) dargestellt und Flavescin genannt wurde, stellte dieser bereits die gleiche Anwendung in Aussicht [2]). Diese Notiz scheint jedoch nicht allgemein bekannt geworden zu sein, was ich daraus schliesse, dass der Wolpert'sche Luftprüfer [3]), welcher nachdem entstanden ist, sich nicht dieses Principes bedient, sondern noch, wie früher ähnliche Apparate, eine bestimmte Trübung zur

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. XIX (1880), 467.

[2]) Ich habe diesen Farbstoff auf seine Brauchbarkeit zu dem gedachten Zweck nicht geprüft; das Phenacetolin von Degener eignet sich hierzu nicht.

[3]) Centralblatt für allgem. Gesundheitspflege, II. Jahrgang (1882).

Grundlage hat, welche viel schwieriger mit Sicherheit zu erkennen ist, als das Verschwinden einer Färbung. Angus Smith[1]) aber hatte längere Zeit vorher die Frage, wie sich der Kohlensäuregehalt der Luft unserer Wohnräume auf einfache Art leicht und schnell bestimmen lasse, eingehend erörtert und bezeichnete es bereits als einen sichern Weg um zum Ziele zu gelangen, die Luft mit so viel Kalkwasser zu schütteln, als die vorhandene Menge Kohlensäure zu neutralisiren vermöge, den er jedoch nicht einzuschlagen vermochte, da es ihm an geeigneten Mittel zum Erkennen des Neutralwerdens der Flüssigkeit fehlte.[2]) Ein Stückchen Lakmuspapier, welches er in das Kalkwasser gab, hatte nicht den erwünschten Erfolg und ebensowenig erfüllte Rosolsäure den Zweck.

Mit Phenolphtaleïn lässt sich der Sättigungspunkt durch Kohlensäure mit grosser Schärfe bestimmen und der angedeutete Weg erfolgreich betreten. So lange der Kohlensäuregehalt als experimenteller Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte der Luft bewohnter Räume dient, wird eine schnell und sicher ausführbare Methode, auch nur zur annähernden Bestimmung der Kohlensäure für die Hygiene von Nutzen sein; sie wird sich auch für einige technische Zwecke verwerthen lassen, z. B. zur Ermittelung der Kohlensäure in Leucht-, Heiz- und Saturationsgasen.

Univ.-Labor. Königsberg i./Pr., den 9. April 1884.

---

256. A. Hantzsch: Ueber Spaltungsprodukte von Pyridinverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. W. Hofmann's berühmte Arbeiten »über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumverbindungen« haben, abgesehen von den höchst wichtigen speciellen Resultaten, die bemerkenswerthe allgemeinere Thatsache ergeben, dass bisher noch nicht in einfachere Körper zerlegte Basen in Form ihrer Ammoniumverbindungen für derartige Spaltungen in höherem Grade geneigt werden. So zerfällt das Coniin und Piperidin in glatter Weise schliesslich in Kohlenwasserstoffe und Trimethylamin,[3]) und auch andere Basen, z. B. das Tropin, verhalten sich ähnlich.[4]) Anders dagegen die Pyridinbasen; bei der Zersetzung

---

[1]) »Air and Rain« by Angus Smith, London 1872, p. 193 ff.

[2]) Ibid., p. 206: »But how are we to know, when the liquid is neutral?«

[3]) Hofmann, diese Berichte XIV, 660, 708.

[4]) Ladenburg, diese Berichte, XIV, 2130.

der Alkylpyridyliumjodide durch Aetzkali entsteht durch einen complicirteren und keineswegs glatt verlaufenden Process eine Reihe höchst veränderlicher »Alkylhydropyridine«, welche durchaus nicht analog den oben erwähnten Körpern weiter zersetzt werden können, wenn sie auch durch ihre eigenthümlichen Reaktionen nicht minder interessant sind.[1])

Der Gedanke, dass vielleicht aus Pyridincarbonsäuren resp. Aethern derselben unter ähnlichen Bedingungen stabilere Zersetzungsprodukte erhalten werden könnten, sowie die Möglichkeit, im Collidindicarbonsäureäther einen Repräsentanten dieser Körpergruppe leicht in grösserer Menge synthetisch darstellen zu können, sind die Veranlassung einer Untersuchung gewesen, von welcher in vorliegender erster Mittheilung, nach einer kurzen Charakterisirung der Ammoniumbase dieses Aethers, ihre Zersetzung durch Kali und die weiteren Umwandlungen des hierdurch gebildeten Körpers abgehandelt werden sollen.

Methylammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers, $C_{15}H_{22}NO_4X = C_5 \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix} N \begin{matrix} CH_3 \\ X \end{matrix}$.

Vom Collidindicarbonsäureäther ausgehend, erhält man durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl die bereits Ann. 215, S. 25 kurz beschriebene Jodmethylverbindung $C_{14}H_{19}O_4N, CH_3J$, aus welcher sämmtliche hier behandelte Körper dargestellt werden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass bei Anwesenheit von Methylalkohol beim Erwärmen fast nur das jodwasserstoffsaure Salz des Aethers, neben entsprechenden Mengen von Methyläther, gebildet wird. Beide Componenten, ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach langem Stehen nur spurenweise; rascher, doch auch nur sehr partiell, bei 120—130°; eine vollkommene Umsetzung ist weder durch weitere Erhöhung der Temperatur, noch durch Anwendung von viel überschüssigem Jodmethyl zu erzielen; im Gegentheile wird bei grösserer Hitze die Bildung einer braunschwarzen zähen Masse begünstigt, während trotzdem die grösste Menge des Dicarbonsäureäthers nicht weiter angegriffen wird. Zweckmässig erhitzt man gleiche Theile (je 50 g) des Aethers und des Jodids in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 120°; die gebildete Jodmethylverbindung ist alsdann in z. Th. zusammengeschmolzenen Nadeln auskrystallisirt, während die flüssig gebliebene Hauptmasse wesentlich aus den unangegriffenen Ingredienzien besteht. Die reinsten Nadeln, mit Aether abgewaschen, eventuell in wenig Alkohol gelöst und durch absoluten Aether gefällt, stellen das Jodid in reiner Form dar:

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}NO_4J$	Gefunden
J	31.2	30.9 pCt.

Dasselbe ist zwar luftbeständig und auch nicht hygroskopisch, aber äusserst löslich in Wasser und Alkohol und dann selbst über Schwefelsäure nur nach langem Stehen in fester Form wiederzugewinnen. Es schmilzt bei etwa 140° und zersetzt sich über 160°. Ihm gleicht vollkommen das durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber entstehende Chlorid, $C_{15}H_{22}NO_4Cl$, abgesehen davon, dass es etwas leichter zu krystallisiren scheint. Ueber Schwefelsäure bleibt es wasserfrei zurück.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.2	11.0 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Vermischen des Chlorids mit Platinchlorid in alkoholischen Lösungen stets als Oel ab, welches auch nicht durch Lösen in heissem Alkohol, der es ziemlich reichlich aufnimmt, beim Erkalten in fester Form ausfällt. Auch wässeriges Platinchlorid giebt in concentrirter Lösung eine ölige Fällung; setzt man es aber vorsichtig zu der verdünnteren Flüssigkeit, so erstarrt die zuerst erscheinende Emulsion, besonders bei lebhaftem Reiben, zu kurzen, dicken, gelben Prismen, welche auch von Wasser nicht schwer aufgenommen werden. Analysirt wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	Berechnet für $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.1	36.8	—	pCt.
H	4.5	4.5	—	»
Pt	20.3	19.9	20.4	»

Die analogen Doppelsalze mit Gold- und Quecksilberchlorid fallen unter allen Umständen aus der Lösung des Chlorhydrats als Oele, von welchen ersteres sehr langsam, letzteres gar nicht erstarrt.

Alle Salze dieser Ammoniumbasen reagiren deutlich sauer, werden aber von Ammoniak und kohlensauren Alkalien nicht zersetzt: Ammoniak, welches aus den Salzen des nicht methylirten Aethers diesen sofort als Oel abscheidet, trübt erstere durchaus nicht, während Kaliumcarbonat sie in concentrirter Lösung als Oele, aber unverändert ausfällt; denn Aether nimmt in beiden Fällen keine Spur eines beim Abdestilliren zurückbleibenden Körpers auf. Schüttelt man aber die Lösung des Chlorids oder Jodids mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine alkalisch reagirende, aber sehr unbeständige Flüssigkeit, die zweifellos das freie Ammoniumhydrat $C_5<\begin{matrix}(CH_3)_3\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}>N<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ enthält, weil sie beim sofortigen Zusatz von Säuren die betr. Salze regenerirt. Indess zersetzt sie sich langsam schon bei gewöhnlicher

Temperatur, rascher beim Eindampfen auf dem Wasserbade, indem sie sich schwarz färbt und einen festen Körper in Form von Nadeln ausscheidet. Letzterer entsteht auch augenblicklich und ohne Bildung schmieriger Nebenprodukte als

Zersetzungsprodukt der Methylammoniumsalze des Collidindicarbonsäureäthers durch fixe Alkalien.

Concentrirte Kalilauge fällt aus den betr. Salzen ein gelbes, fast sofort krystallinisch erstarrendes Oel; dasselbe ist vollkommen indifferent, sehr beständig und durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Man kann daher bei der Darstellung im grösseren Massstabe die Isolirung der schwer zu reinigenden Jodmethylverbindung umgehen, wenn man folgendermassen verfährt:

Der Inhalt mehrerer mit je 50 g Aether und ebensoviel Jodmethyl beschickter und auf 120° erwärmter Röhren wird zunächst mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und das überdestillirende, unzersetzt gebliebene Jodmethyl wiedergewonnen. Von dem Rückstande zieht man sodann die reichliche Menge des Dicarbonsäureäthers ab, muss aber die wässerige Lösung noch wiederholt mit Aether, und zweckmässig nach Zusatz von etwas Ammoniak, ausschütteln, bis derselbe beim Abblasen keinen öligen Rückstand mehr hinterlässt; denn trotzdem sich der Ester in reinem Wasser gar nicht löst, nimmt doch seine Jodmethylverbindung bedeutende Mengen davon auf. Derselbe muss übrigens vor der erneuten Digestion mit Methyljodid unbedingt durch Destillation gereinigt werden, da Spuren von Verunreinigungen sonst die Vereinigung gänzlich hindern. — Zu der hellbraunen wässerigen Schicht fügt man hierauf Stücke von festem Aetzkali, rührt gut um, zieht die oben abgeschiedene dunkle Schicht ab, extrahirt wiederholt mit Benzol oder mit grossen Mengen Aether, bis diese Flüssigkeiten nichts mehr aufnehmen, und lässt die vereinigten Extrakte mit der zuerst abgehobenen Schicht 24 Stunden lang über festem Kaliumcarbonat stehen; hierdurch klärt sich die röthliche, anfangs trübe Flüssigkeit und setzt am Boden ein schwarzes Oel ab, von welchem sie sorgfältig abgegossen wird; nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Extraktionsmittels scheidet sich bisweilen der neu gebildete Körper in glänzenden Nadeln ab, welche abgesogen und mit wenig Aether ausgewaschen werden. Die Mutterlauge oder, wenn keine Abscheidung erfolgt, der gesammte Rückstand wird hierauf mit soviel Wasser gekocht, dass sich alles mit Ausnahme des abzufiltrirenden Harzes löst, und giebt entweder sofort oder nach längerem Stehen ebenfalls Krystalle. Durch wiederholtes Einengen, heiss Filtriren und Krystallisirenlassen erhält man noch ziemlich viel minder reine Substanz. Die

letzten, nicht mehr fest werdenden, dunkelbraunen Laugen sind alsdann noch auf dem Wasserbade einzudampfen und wieder mehrmals mit viel Aether zu extrahiren, in welchen noch reichliche Mengen der krystallisirenden Substanz übergehen, während die gefärbten Schmieren fast vollkommen zurückbleiben. Der so gewonnene Körper ist alsdann noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus warmem Aether, nicht aus Alkohol, zu reinigen, bis man ihn in blendend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° erhält. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{13}O_4N$.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	59.2	59.1	59.2	59.3	—	—	58.8	pCt.
H	5.8	6.3	6.0	6.3	—	—	6.1	»
N	6.3	—	—	—	6.2	6.2	—	»

In Alkohol, Chloroform und Benzol löst er sich äusserst leicht, minder in heissem Wasser und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. Aus letzterem erhält man ihn unter Umständen vom Schmelzpunkt 81—82°, bei sonstiger Identität der Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung, wie die unter VI angegebene, mit dieser Modifikation ausgeführte Analyse darthut. Aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung fällt er erst ölig aus; oft, und gerade in minder reinem Zustande, bildet er auch übersättigte Lösungen, welche dann erst durch lebhaftes Umrühren plötzlich erstarren. Er ist geruchlos, mit Wasser nicht flüchtig und destillirt weit über 360° fast vollkommen unzersetzt, wobei er aber einen schwachen, an Collidindicarbonsäureäther erinnernden Geruch verbreitet. — Auffallend ist seine grosse chemische Indifferenz; er reagirt neutral und bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Durch Alkalien wird er aus wässriger Lösung gefällt, und selbst beim Kochen mit stärkster wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen. In starker Salzsäure löst er sich zwar leichter als in Wasser, wird aus der Lösung aber theilweise schon durch Wasser ausgefällt und durch Aether extrahirt, und beim Eindunsten derselben über Kalihydrat verflüchtigt sich sämmtliche Säure. Auch giebt er in ätherischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder beim Zusatz von alkoholischem Platinchlorid keine Fällung. Auch aus siedendem Essigsäureanhydrid gewinnt man ihn unverändert wieder. Bromwasser fällt ein gelbes, erstarrendes Oel und von Metallsalzen giebt nur Quecksilberchlorid charakteristische, zu Rosetten vereinigte Nadeln, ähnlich wie mit Collidindicarbonsäureäther selbst.

Die Aufstellung einer Constitutionsformel für vorliegenden Körper stösst in Hinsicht auf seine Entstehung und sein Verhalten auf Schwie-

rigkeiten. Jedenfalls wird die Ammoniumbase des Aethers durch das Kali zunächst zu der der Säure verseift:

$$C_5(CH_3)_3\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}N\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + 2H_2O$$

$$= C_5(CH_3)_3\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}N\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Dass das so entstandene »Methyldicarbocollidyliumhydrat« aber weiterhin einfach im Sinne der empirischen Gleichung

$$C_{16}H_{15}NO_5 = H_2O + C_{11}H_{13}O_4N$$

nur ein Molekül Wasser verliere, dem widerspricht die Indifferenz der gebildeten Substanz. Allerdings wird wahrscheinlich das Ammoniumhydrat mit dem einen Carboxyl unter Ausscheidung von Wasser eine betaïnartige Verbindung erzeugen; dann aber muss sich Wasser unter Lösung irgend einer Doppelbindung im Pyridinring hinzuaddiren, worauf der so entstandene Hydroxylkörper mit dem zweiten Carboxyl, vielleicht nach Art der Lactonbildung, wieder unter Bildung von Wasser zusammentritt. Ueber den wirklichen Verlauf dieser complicirten und vieldeutigen Umlagerung fehlt zur Zeit noch jeder Anhaltspunkt. Der betreffende Körper darf daher jetzt nur bezeichnet werden als

Methyldicarbocollidyliumdehydrid,

$$C_{11}H_{13}O_4N = C_5(CH_3)_3\begin{cases}CO\\O\\NCH_3\\O\\CO\end{cases}.$$

Die durch besondere Versuche eingehender zu ermittelnde Constitution dieses Dehydrids dürfte darum ein erhöhtes Interesse darbieten, weil es, nach den Untersuchungen von v. Gerichten[1]), zu den merkwürdigen Spaltungsprodukten des Narcotins, der Apophyllensäure, dem Dibromapophylleïn u. a. in naher Beziehung zu stehen scheint.

Zersetzungsprodukte des Methyldicarbocollidyliumdehydrids durch Säuren.

Leitet man über die vollkommen trockene Substanz einen Strom trockener Salzsäure, so verflüssigt sie sich unter Erwärmung; die gebildete Verbindung, wohl von der Formel $C_5(CH_3)_3\begin{cases}O\\CO\end{cases}N\begin{cases}CH_3\\Cl\\COOH\end{cases}$, regenerirt mit Wasser indess sofort das Dehydrid. Erhitzt man da-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 79 und 212, 165.

gegen im Salzsäurestrom, bis etwa die Hälfte destillirt ist und der Rückstand sich stark bräunt, vereinigt Destillat und Rückstand, da sie sich im wesentlichen gleich verhalten, verjagt nach Zusatz von etwas Wasser die Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade, fügt festes Kaliumcarbonat zu, bis ein dicker Brei entsteht, den man wiederholt mit viel Aether ausschüttelt, so erhält man im ätherischen Extrakt einen neuen Körper, der über 340° unter nur geringer Zersetzung zu sieden scheint. Man reinigt ihn indess besser durch Kochen mit Thierkohle in wässriger Lösung, bis die Flüssigkeit nur noch schwach bräunlich gefärbt ist, Einengen des Filtrats, Abpressen der langsam erstarrenden Masse und Wiederholung dieses Verfahrens, bis man ihn in bei 102—103° schmelzenden Nadeln erhält. Derselbe ist zu betrachten als

Methylcarbocollidyliumdehydrid,

$$C_{10}H_{13}O_2N = C_5 \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ O \\ NCH_3 \end{matrix} >,$$

und entsteht also einfach durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der vorher besprochenen Substanz:

$$C_{11}H_{13}O_4N = CO_2 + C_{10}H_{13}O_2N.$$

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	67.0	66.2	66.3	—	pCt.
H	7	7.3	7.3	—	»
N	7.8	—	—	8.0	»

Dasselbe ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, ganz besonders in heissem Wasser; die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten, aus verdünnter scheiden sich glänzende Nadeln ab. Aether löst es etwas schwieriger und lässt es beim Verdunsten in kugeligen Aggregaten zurück. Die chemischen Eigenschaften sind fast dieselben wie die des ursprünglichen Körpers: es reagirt neutral, bildet unter keinen Umständen in fester Form isolirbare Salze und giebt nur mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung momentan einen aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag.

Gegen Alkalien ist es gleichfalls ausserordentlich widerstandsfähig; erhitzt man es aber mit concentrirter Schwefelsäure auf 160—180°, so entwickelt sich Essigsäure und man erhält entsprechend der Gleichung

$$C_{10}H_{13}O_2N + H_2O = CH_3.COOH + C_8H_{11}ON$$

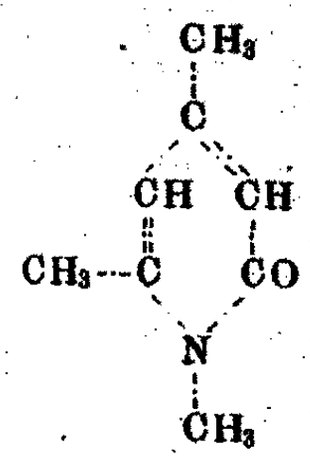
eine wohl charakterisirte Basis, welche man aber bequemer aus dem ursprünglichen Körper direkt darstellt:

$$C_{11}H_{13}O_4N + H_2O = CH_3.COOH + CO_2 + C_8H_{11}ON.$$

Ich bezeichne dieselbe im Hinblick auf die beifolgende, ihr zukommende Strukturformel und im Anschluss an die von Baeyer[1]) eingeführte Nomenclatur der Isatinverbindungen als

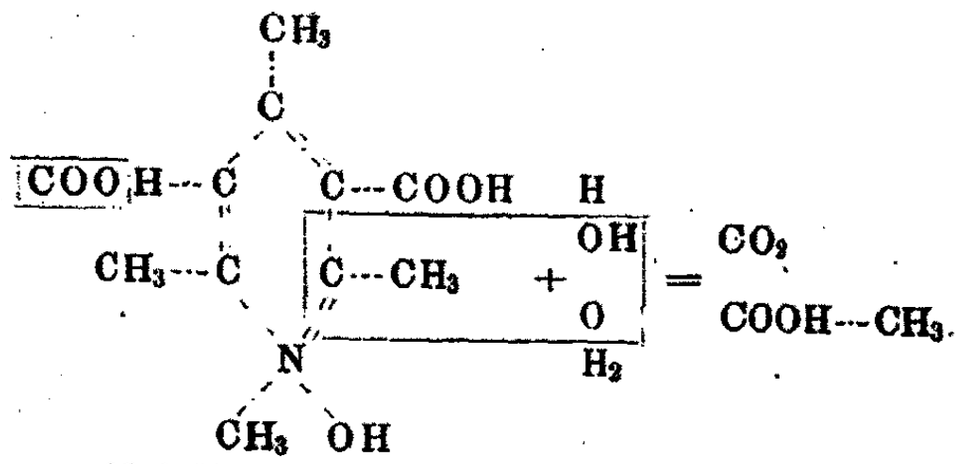
[1]) Diese Berichte XVI, 2189.

Methylpseudolutidostyril, $C_8H_{11}ON$ =

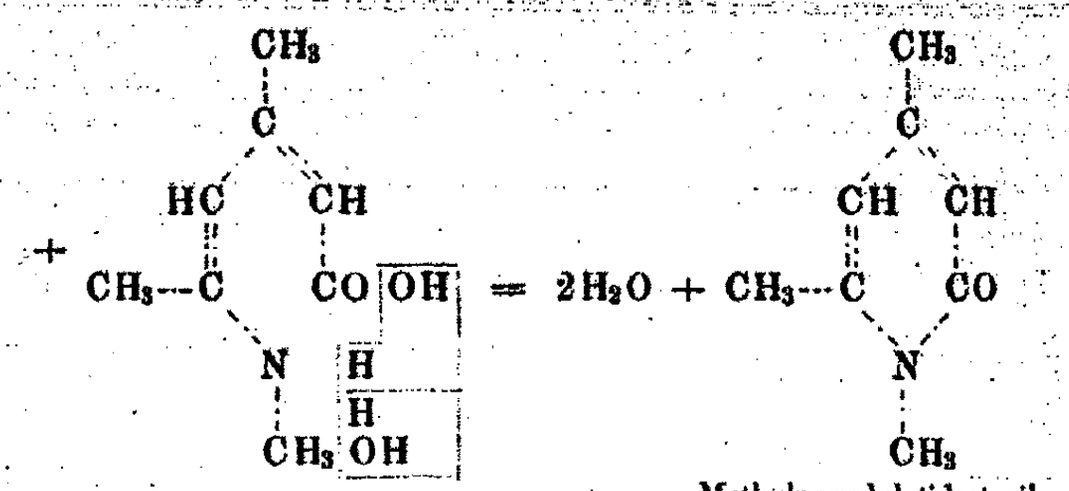


Denn wie hiernach von dem eigentlichen Isatin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle COH$ das labile Isomere von der Formel $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ als »Pseudoisatin« unterschieden wird, ist dem Carbostyril $C_6H_4\langle{}^{C_2H_2}_{N}\rangle COH$ das entsprechende Isomere $C_6H_4\langle{}^{C_2H_2}_{NH}\rangle CO$ als »Pseudocarbostyril« gegenüberzustellen, und so dürfte auch für die hier vorliegende ähnliche Verbindung der Pyridinreihe, wegen ihrer besonderen Beziehungen zum Lutidin, welche später ausführlich entwickelt werden sollen, obige Bezeichnung gerechtfertigt sein.

Die Bildung dieses Pseudolutidostyrils aus einer Collidinverbindung erfolgt durch einen tief eingreifenden Process; denn dass hierbei Essigsäure auftritt, ist nur unter Zerstörung des Complexes $(C_5N)^V$ möglich; dafür tritt aber an der entsprechenden Stelle durch das eine Carboxyl sofort eine neue Ringschliessung ein. Folgende Formulirung dürfte die Entstehung der Base veranschaulichen, wobei der leichteren Uebersicht wegen das Methyldicarbocollidyliumhydrat selbst statt seiner Dehydride als Muttersubstanz angenommen ist:



Methyldicarbocollidyliumhydrat



Methylpseudolutidostyril.

Es tritt hier also eine ähnliche Spaltung, in der ersten Phase wenigstens, ein, wie sie von Ladenburg zur Erklärung der Bildung des sogen. Dimethylpiperidins und des Piperylens aus dem Piperidin angenommen wird[1]).

Zur Darstellung dieser Base aus Methyldicarbocollidyliumdehydrid erhitzt man gleiche Theile des letzteren und concentrirter Schwefelsäure vorsichtig im Paraffinbade. Bei 150° beginnt eine Gasentwickelung, die bisweilen so lebhaft wird, dass man sie durch Herausnehmen des betreffenden Kölbchens mässigt. Wenn sie wieder nachlässt, steigert man die Temperatur allmählich bis auf 180°, worauf nach einiger Zeit nur noch kleine Bläschen auftreten und der bisher intensive und reine Geruch nach Essigsäure von dem nach schwefliger Säure begleitet wird. Man unterbricht alsdann das Erhitzen, verdünnt die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser und fällt die Hauptmenge der Schwefelsäure entweder durch Barythydrat oder durch starke Kalilauge und Alkohol, bis die Reaktion fast neutral ist, filtrirt von den Sulfaten ab, dampft auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und versetzt diesen im Scheidetrichter mit festem Kaliumcarbonat. Es entsteht so ein dicker Brei, über welchem eine dunkle, schwer bewegliche Schicht schwimmt. Diese verschwindet erst beim wiederholten Durchschütteln mit sehr viel Aether, unter Zurücklassung schwarzer Tropfen; man extrahirt nach Abgiessen der ätherischen Lösung noch so oft, als nach Verdunsten des Aethers durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid noch eine Krystallisation eintritt, und destillirt dann aus den vereinigten Extrakten über festem Kaliumcarbonat den Aether ab. Der Rückstand erstarrt über Schwefelsäure langsam, aber fast vollständig zu sechseitigen, flachen Tafeln, die man entweder durch rasches Abpressen in trockener Luft oder durch Destillation reinigt, in welchem Falle fast die ganze Menge bei 292°

[1]) Diese Berichte XVI, 2059.

übergeht. Concentrirte Salzsäure wirkt ebenso wie die Schwefelsäure auf das Dehydrid; man digerirt es mit dem mehrfachen Volum der Säure bei 160—180° einige Stunden lang, verjagt den Ueberschuss derselben auf dem Wasserbade, giebt Potasche zu und verfährt des weiteren, wie oben angegeben. Analyse I ist mit der durch Schwefelsäure, II mit der durch Salzsäure dargestellten Substanz ausgeführt.

	Berechnet für $C_8H_{11}ON$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70.1	69.7	69.7 pCt.
H	8.0	8.0	8.1 »

In beiden Fällen tritt bei der Zersetzung des Dehydrids stets etwas Chlormethyl auf. Oeffnet man nach der Digestion mit Salzsäure das Rohr, so folgt es dem zuerst entweichenden Kohlendioxyd als grün brennendes Gas, und dasselbe ist auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure als von Kalilauge nicht absorbirbares Gas nachzuweisen. Die Nebenreaktion, auf welche die Bildung des Chlormethyls zurückzuführen ist, kann indess nur unbedeutend sein, denn die Ausbeute an Pseudostyril entspricht der theoretischen hinlänglich genau. Während diese 60 pCt. vom Gewichte des angewandten Dehydrids beträgt, erhält man nach mehreren genauen Versuchen stets etwa 55 pCt. der über Schwefelsäure getrockneten und 50 pCt. der durch Destillation vollkommen gereinigten Base.

Das Pseudolutidostyril erinnert bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften an das vier Wasserstoffatome mehr enthaltende interessante Spaltungsprodukt des Atropins, das Tropin, welchem es auch als Derivat eines theilweise reducirten Pyridins und besonders hinsichtlich der Bindung des Stickstoffs chemisch verwandt ist, wie man durch einen Vergleich der Constitutionsformel des vorliegenden Körpers mit der von Ladenburg für das Tropin aufgestellten erkennt.[1]) Derselbe ist in Wasser äusserst löslich, und zerfliesst sofort an feuchter Luft. Auch Alkohol und Benzol nehmen ihn leicht auf und scheiden ihn durch Zusatz von Ligroïn krystallinisch wieder ab. Sehr schwer löst er sich aber in Aether; aus dieser Lösung fällt er beim Daraufblasen durch Anziehung von Wasser ölig aus, bleibt beim Verdunsten auch der anderen Lösungsmittel ebenso zurück, und erstarrt dann erst langsam, aber vollständig, über Schwefelsäure. Stellt man in die nicht wasserfreie, ätherische Lösung, wie man sie nach oben angegebener Reinigungsmethode erhält, einen Stab Aetzkali, so krystallisirt der grösste Theil des Pseudostyrils nach einiger Zeit aus. Der Schmelzpunkt ist wegen der grossen Hygroskopicität nicht ganz scharf bestimmbar; er liegt bei circa 70°, der Siedepunkt aber genau bei 292°.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1030.

Das Destillat erstarrt augenblicklich zu einer weissen, walrathähnlichen Masse, weshalb die Destillation in einem Kölbchen mit weitem Abzugsrohre vorzunehmen ist. Ganz rein geruch- und geschmacklos, haftet dem Körper doch meist ein schwacher, aber sehr unangenehmer Geruch an. Mit Wasserdämpfen ist er gar nicht flüchtig. Concentrirte Kalilauge fällt ihn aus wässriger Lösung, greift ihn aber, auch in alkoholischer Lösung, selbst beim Sieden nicht an. Beim Einkochen und weiterem starken Erhitzen tritt unter tief eingreifender Zersetzung Methylamin neben stechend riechenden, anderen Produkten auf. Als tertiäre Base löst er sich in Essigsäureanhydrid ohne Temperaturerhöhung, bleibt auch beim Kochen damit unverändert und liefert auch keine Nitrosoverbindung.

Obwohl das Methylpseudolutidostyril vollkommen neutral reagirt, bildet es doch leicht mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze von der Formel $(C_8H_{11}ON)HX$; diese werden schon durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien zersetzt, verlieren meist leicht freiwillig einen Theil ihrer Säure und gehen dann bisweilen in basische Salze von der Formel $(C_8H_{11}ON)_2HX$ über. Diese Eigenthümlichkeit theilt diese Base unter anderen mit einigen Spaltungsprodukten des Cotarnins[1]); doch scheint mir allein durch die Existenz solcher basischer Salze einsäuriger Basen die Annahme doppelt so grosser Molekularformeln noch nicht nothwendig bedingt zu sein.

Das salzsaure Salz bildet lange, sehr lösliche, aber luftbeständige Nadeln, welche wenig über 100° sich schon langsam verflüchtigen und dabei Salzsäure verlieren. Ueber Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, dürfte ihm, zufolge des Chlorgehaltes, die Formel $C_8H_{11}ON, HCl + \frac{1}{2}H_2O$ zukommen, welcher 19.5 pCt. Chlor entsprechen; gefunden wurden 19.6 und 19.5 pCt. Chlor.

Das Methylpseudolutidostyril löst sich sehr leicht in rauchendem Jodwasserstoffe, wohl unter Bildung des neutralen Salzes; fügt man indessen Wasser zu, oder wendet man überhaupt verdünnte Säure an, so entsteht ein Niederschlag von feinen, gelben Nadeln, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ein basisch-jodwasserstoffsaures Salz, $(C_8H_{11}ON)_2HJ$, darstellen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter löslich.

	Berechnet	Gefunden
Jod	31.6	30.9 pCt.

Charakteristisch sind die Chloroplatinate. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit eben solcher Platinchloridlösung im Ueberschuss, so fallen sofort kleine, gelbe Nadeln aus; dieselben enthalten Krystallalkohol und sind das neutrale Platindoppelsalz,

[1]) v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. 210, 96 und 212, 190 und 192.

$(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$, welches beim Trocknen über Schwefelsäure nicht an Gewicht verliert.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	30.8	30.5	30.6	30.8	pCt.
H	4.6	4.6	4.5	4.6	»
Pt	25.4	25.4	25.5	25.7	»

Aus wässeriger Lösung erhält man es analog mit 2 Molekülen Wasser, welche beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung fortgehen:

	Berechnet für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$	Gefunden
Pt	27.3	27.1 pCt.

Krystallisirt man diese Platinsalze aus heissem Wasser um, in welchem sie leicht löslich sind, so verwandeln sie sich in lange, hellrothe Nadeln, welche bisweilen noch ein Gemenge von neutralem und basischem Salz sind, durch nochmaliges Umkrystallisiren aber vollkommen übergehen in das basische Platindoppelsalz,

$$(C_8H_{11}ON)_4H_2PtCl_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	40.0	39.8	pCt.
H	4.8	5.0	»
Pt	20.5	20.3	»

Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung der Base ein fast augenblicklich erstarrendes Oel, Chromsäure bei vorsichtigem Zusatz eine krystallinische Masse, die sich jedoch bald dunkel färbt, schmierig wird und sich endlich vollkommen zersetzt.

Bromwasser erzeugt, wenn nicht im Ueberschuss zugesetzt, selbst in der sehr verdünnten Lösung sofort einen aus weissen Flittern bestehenden Niederschlag. Bei Anwendung titrirten Bromwassers tritt eine Gelbfärbung der Lösung ein, sobald etwa 4 Moleküle Brom zugesetzt sind. Man filtrirt den dicken Niederschlag ab, krystallisirt ihn aus Aether um und erhält so nicht das zu erwartende Tetrabromid, sondern ein Dibromsubstitutionsprodukt, $C_8H_9Br_2ON$, welches bei 173° schmilzt, in Wasser sehr schwer, in Aether etwas leichter, am leichtesten in Alkohol löslich ist, und keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

	Berechnet	Gefunden		
C	32.5	32.8	—	pCt.
H	3.1	3.3	—	»
Br	54.3	—	54.2	»

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird im Pseudostyril nicht analog der Umwandlung des Carbostyrils in Monochlorchinolin[1]) der Sauerstoff eliminirt: Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf

[1]) Friedländer, Ostermaier, diese Berichte XV, 333.

die mit Phosphorylchlorid angerührte Substanz selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit kaum ein; erhitzt man aber beide Substanzen für sich allein im Oelbade, so verflüssigen sie sich und bei 140° tritt unter Aufschäumen eine Reaktion ein, welche man unterbricht, sobald dieses nachlässt; durch Eintragen in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches zum Theil erstarrt. Durch wiederholtes Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit einem Gemisch von Aether und Chloroform und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man schliesslich glänzende, bei 187° schmelzende Nadeln, deren Analyse zwar nur annähernd auf die Formel $C_8H_9Cl_2ON$ stimmte (berechnet Kohlenstoff 46.6, Wasserstoff 4.3, Chlor 34.5 pCt.; gefunden Kohlenstoff 47.7, Wasserstoff 4.3, Chlor 33.7 pCt.), indess wenigstens erkennen liess, dass der Chlorphosphor lediglich chlorirend gewirkt hatte; eine Annahme, die dadurch bestätigt wurde, dass beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Base aus den hierbei niederfallenden Substitutionsprodukten derselbe Körper vom Schmelzpunkt 187° isolirt werden konnte, der in Folge dessen zur weiteren Untersuchung nicht genug Interesse mehr darbot. Jodmethyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch bei 120° ein. Aus dem grösstentheils zu Nadeln erstarrten Röhreninhalte lässt sich aber keine einheitliche Verbindung durch einfaches Umkrystallisiren, Ausfällen mit Aether u. s. w. isoliren. Jedenfalls ist unter anderem das jodwasserstoffsaure Salz des Pseudostyrils gebildet; verwandelt man nämlich den in Wasser löslichen Theil des Produktes durch Schütteln mit Chlorsilber in Chloride, so fallen durch Platinchlorid gelbe Nadeln nieder, welche, umkrystallisirt, sich durch die Analyse als das oben beschriebene basische Platindoppelsalz erweisen.

Ber. für $(C_8H_{11}ON)_4H_2PtCl_6$		Gefunden
C	40.0	40.2 pCt.
H	4.8	5.0 »
Pt	20.5	20.6 »

Aus den leichten, löslichen Partien konnte aber kein einheitliches Produkt erhalten werden. — Ebenso scheidet schon festes, kohlensaures Kali aus dem direkten Einwirkungsprodukte fast sämmtliche organische Substanz als unverändertes Pseudostyril mit allen charakteristischen Reaktionen und dem Siedepunkt 292° wieder ab. Die gebildete Ammoniumverbindung $C_8H_{11}ON{<}^{CH_3}_{J}$ zerfällt also jedenfalls sehr leicht wieder in ihre Componenten und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Tropins, welche schliesslich in Trimethylamin und stickstofffreie Körper gespalten werden[1]).

Auch von Zinn und Salzsäure oder von Natriumamalgam und Essigsäure wird die Base nicht angegriffen; desgleichen nicht von

[1]) Ladenburg, diese Berichte XIV, 2127 und Merling, ibid. 1829.

rauchender Salpetersäure, wenn man sie darin unter Abkühlung auflöst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 45° tritt eine heftige Reaktion ein: man erhält neben anderen Zersetzungsprodukten eine Säure, die sich durch ihr explosives Silbersalz und ihr in Essigsäure unlösliches Kalksalz als Oxalsäure erweist und geringe Mengen eines indifferenten krystallisirenden Körpers. Denselben erhält man in etwas grösserer Menge, wenn man das Pseudostyril einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure kocht, dann die mit Ammoniak schwach übersättigte Flüssigkeit mit einem Gemisch von Aether und Chloroform wiederholt extrahirt. Beim Abdestilliren der Extraktionsflüssigkeit scheiden sich dann plötzlich feine, gelbe Nädelchen aus, welche mit Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt der Formel $C_8H_{10}N_2O_3$ entsprechen, mithin als Nitromethylpseudolutidostyril,

$$C_8H_{10}(NO_2)NO,$$

anzusprechen sind. Die Analyse des bei 161° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzenden Körpers ergab:

	Gefunden		Berechnet
C	52.0	—	52.7 pCt.
H	5.3	—	5.5 »
N	—	16.0	15.4 »

Dass die Zahlen nicht ganz genau stimmen, deutet auf Verunreinigung durch Spuren einer Dinitroverbindung.

Dieses Nitroderivat löst sich nicht in Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten, wohl aber in starker Salzsäure, aus welcher Lösung es Wasser unverändert abscheidet, sehr schwer in Aether, etwas leichter in Benzol, noch mehr in heissem Alkohol und Chloroform. Aus diesen Lösungen erhält man es in kleinen Nadeln, während die salpetersaure Lösung beim Verdunsten grössere Prismen liefert. Ueber das Verhalten des Methylpseudolutidostyrils gegenüber Halogenwasserstoffsäuren, sowie über die Oxydationsprodukte, welche durch Einwirkung von Kaliumpermanganat entstehen, wird u. A. in der zweiten Mittheilung berichtet werden.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

257. Hugo Schiff: Alanin und Oxaläther (Berichtigung).

(Eingegangen am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten habe ich (XVII, 403) eine aus Alanin und Oxaläther unter Entwickelung von Kohlensäure sich bildende und bei tiefer gehender Zersetzung Aethylamin liefernde Verbindung als Aethylimidodiäthyldioxamid, $C_{10}H_{17}N_3O_4$, beschrieben. Für diese Zusammensetzung lagen die folgenden analytischen Befunde zweier Präparate vor:

	Gefunden (Mittel)	Berechnet
Kohlenstoff	49.9	49.4 pCt.
Wasserstoff	7.0	7.0 »
Stickstoff	17.3	17.3 »

Die Analysen sind im Sommer 1883 ausgeführt worden und seitdem haben die Arbeiten im hiesigen Laboratorium wegen Umbaus desselben eine lange Unterbrechung erlitten. So wurde denn erst in den letzten Tagen zufällig entdeckt, dass die 17.3 pCt. ergebende Stickstoffbestimmung, welche bei Aufstellung obiger Formel wesentlich maassgebend war, sich nicht auf jene Substanz bezog, sondern auf das (diese Berichte XVII, 402) erwähnte Oxalyldibenzamsäurediamid, $C_2O_2(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$, welches zufällig ebenfalls 17.2 pCt. Stickstoff enthält. Ueber beide Verbindungen, sowie über den Amidobenzamoxaläther, waren Angaben auf gegenüberstehenden Blättern des Notizbuches gesammelt worden, gerade so wie diese drei Verbindungen jetzt durch Zufall in diesen Berichten wieder einander gegenüberstehend (S. 402 und 403) abgedruckt erscheinen.

Sobald die Verwechslung entdeckt war, wurde von beiden Präparaten des Alaninderivats, welche inzwischen etwa 10 Monate lang unberührt im Exsiccator gestanden, der Stickstoff bestimmt und zu 10.2 pCt. gefunden. Hierdurch wird also die Formel $C_{10}H_{17}N_3O_4$ hinfällig und das vermeintliche Aethylimidodiäthyldioxamid muss gestrichen werden. — Welche Constitution der aus Alanin entstehenden und 49.9 pCt. Kohlenstoff, 7.0 pCt. Wasserstoff und 10.2 pCt. Stickstoff enthaltenden Verbindung zukommt, werde ich fernerhin aufzuklären suchen.

Die Zusammensetzung ist sehr nahe derjenigen des Aethyloxaminäthers, aber in seinen Eigenschaften weicht das Alaninderivat von dieser Verbindung ebenso sehr ab wie vom Diäthyloxamid und anderen hierher gehörigen Verbindungen, mit welchen das Alaninderivat wiederholt verglichen wurde. Sie ist namentlich gegen tiefer eingreifende Reagentien viel widerstandsfähiger und sie könnte hiernach recht wohl noch einen Amidopropionsäurerest enthalten.

Gelegentlich dieser Vergleichungen wurde der Schmelzpunkt des Diäthyloxamids, worüber ich in der Literatur keine Angaben vorfinden konnte, zu 179° gefunden. Schon wenige Grade niedriger erstarrt die Schmelze zu einer aus langen farblosen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Die Bedingungen, unter welchen das Amid der Benzamoxalsäure rein erhalten wird (vgl. diese Berichte XVII, 402) sind inzwischen ebenfalls festgestellt worden. Das Amid ist ein weisses dem Oxamid sehr ähnliches Krystallpulver, welches ein aus weingeistigen Lösungen krystallisirendes Ammoniaksalz zu bilden vermag.

Florenz, den 15. April 1884.

---

258. Victor Meyer und Otto Stadler: Notiz über die Pyrrolfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Farbstoffe, welche aus der Einwirkung des Pyrrols auf gewisse Ketone hervorgehen und welche zunächst durch ihre Analogie mit den Thiophenfarbstoffen auffallen, ist vor Kurzem von Einem von uns[1]) und bald darauf von Ciamician und Silber[2]) hingewiesen worden. Es wurde zunächst die schöne und charakteristische Farbenreaktion, welche Isatin und Pyrrol bei ihrer Einwirkung auf einander zeigen, beschrieben. Wird eine kalte, wässrige Isatinlösung mit Pyrrol versetzt und zu der Mischung etwas verdünnte Schwefelsäure gefügt, so entsteht ein dicker, blauer, wie Indigo aussehender Niederschlag. Und ebenso wird, nach Ciamician und Silber, wenn man die beiden Agentien in Eisessiglösung aufkocht, alsbald eine tiefblaue Lösung erhalten, welche offenbar den gleichen Farbstoff enthält. — Der Eine von uns, der die Reaktion im December vorigen Jahres mittheilte, hatte, trotz zahlreicher Analysen, auf die definitive Aufstellung einer Formel vorläufig verzichtet, da der Farbstoff amorph erhalten wird und ein eigentliches Umkrystallisiren desselben nicht gelingt. Aus Alkohol, in dem er, wenn auch ziemlich schwer, löslich ist, scheidet es sich nicht deutlich krystallinisch ab; auch ändert wiederholtes Lösen und Ausscheiden aus diesen Lösungsmitteln seine Zusammensetzung nicht. Ciamician und Silber haben bald darauf, allerdings mit gerechtfertigtem Vorbehalt, eine Formel aufgestellt. Sie

[1]) Diese Berichte XVI, 2974.
[2]) Diese Berichte XVII, 142.

geben dem Farbstoffe die Formel $C_{24}H_{18}N_4O_3$ und theilen einige Verbrennungen, aber keine Stickstoffbestimmung mit. Unsere Kohlenwasserstoffbestimmungen stimmen mit denen von Ciamician und Silber ziemlich genau überein:

	Wir fanden:		Ciamician und Silber fanden:		
C	70.93	69.88	69.44	70.61	70.59
H	4.54	4.87	4.29	4.24	4.72

Aber die mit Präparaten verschiedener Darstellung angeführten Stickstoffbestimmungen ergaben uns einen viel niedrigeren Stickstoffgehalt, als die Ciamician-Silber'sche Formel erfordert, nämlich 11.74 und 11.75 pCt. statt 13.65 pCt. Wir müssen aus diesen und anderen, weiter unten erwähnten Gründen bezweifeln, dass die Reaktion einen so einfachen Verlauf nehme.

Die grosse Aehnlichkeit, welche das Isatin in seinen Reaktionen mit gewissen Doppelketonen zeigt, gab uns Veranlassung, Pyrrol auch auf Chinone einwirken zu lassen.

Versetzt man eine essigsaure Lösung von Phenanthrenchinon mit Pyrrol und etwas verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der sich in Chloroform mit hübsch rothvioletter Farbe löst.

Noch leichter, ja überraschend, erfolgt die Einwirkung des Pyrrols auf Benzochinon. Die wässrige Lösung von Chinon giebt mit Pyrrol ohne Säurezusatz sogleich einen violetten, in Wasser löslichen Farbstoff, der sich durch Aether extrahiren oder durch Kochsalz ausscheiden lässt, aber ungemein leicht veränderlich und daher nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist. — Uebrigens wirken auch Isatin und Pyrrol ohne Säurezusatz langsam, aber nicht unter Farbstoffbildung, auf einander ein. Denn eine kalte, wässrige Isatinlösung wird bei mehrtägigem Stehen mit etwas Pyrrol vollkommen entfärbt und Aether entzieht dann der Lösung eine farblose Substanz.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Benzochinon mit Pyrrol und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen dunkelgrünen Niederschlag, der in Aether unlöslich ist. Derselbe zeigt einen Stickstoffgehalt von 8.6 pCt., und man könnte daher fast geneigt sein, seine Entstehung durch die Gleichung:

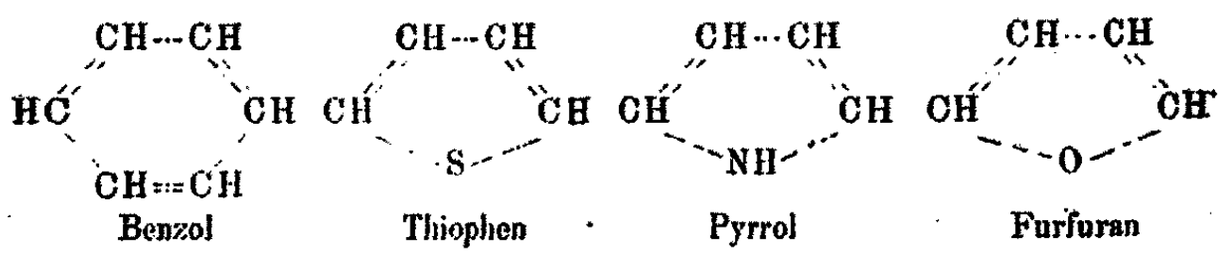
$$C_6H_4O_2 + C_4H_5N = H_2O + C_{10}H_7NO$$

zu erklären, nach welcher der Farbstoff 8.9 pCt. Stickstoff enthalten würde.

Allein man kann sich leicht überzeugen, dass die Reaktion keineswegs so einfach verläuft. Denn durch Aether lassen sich der vom Farbstoffe abfiltrirten Lösung reichliche Mengen von Hydrochinon entziehen. Diese Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass auch die Einwirkung von Pyrrol auf Isatin keine einfache Condensations-

erscheinung sei und veranlasste uns, die von dem indigoähnlichen Farbstoffe abfiltrirte Lösung mit Aether zu extrahiren. So erhielten wir farblose Kryställchen, die nur in kleiner Menge entstehen, aber doch zeigen, dass auch hier, neben der Vereinigung von Pyrrol und Isatin zu dem blauen Farbstoff, noch andere Vorgänge statt haben.

Wir haben nach diesen Beobachtungen die weitere Verfolgung des Gegenstandes aufgegeben, welche immerhin durch die Constatirung einer Anzahl sehr charakteristischer Farbenreaktionen eine gewisse qualitativ-analytische Bedeutung besitzen. Wir sehen mit Interesse den Ergebnissen entgegen, welche die von den HHrn. Ciamician und Silber in Aussicht gestellten weiteren Untersuchungen liefern werden. Höchst interessant erscheint schon jetzt die Thatsache, dass, nach den Untersuchungen von Henninger[1]), das Furfuran sich in seinen Reaktionen gegen Brom dem Benzol und Thiophen, gegen Isatin und Phenanthrenchinon dem Thiophenon und Pyrrol anschliesst und somit die vom Einen von uns wiederholt hervorgehobene Parallele:



eine neue Bestätigung findet.

Zürich, im April 1884.

259. H. Immendorff: Ueber Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Dr. Anschütz bin ich seit längerer Zeit mit dem Studium der Einwirkung des Borneolchlorid und Campherdichlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beschäftigt. Ueber die bei dieser Reaktion erhaltenen Produkte, deren Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist, hoffe ich in Bälde berichten zu können. In erster Linie war es bei der angeführten Absicht von Wichtigkeit, grössere Mengen reines Borneol darzustellen, wozu ich mich der Methode von Jackson und Menke[2]) zu bedienen gedachte,

[1]) Soc. chim. Paris, 22. Febr. 1884.

[2]) Amer. chem. Journ. 1883, 270; vergl. diese Berichte XV, 16, 2730.

die kürzlich von Kachler und Spitzer geprüft und als unbrauchbar verworfen wurde. Ich machte früher, als ich genau nach der Vorschrift von Jackson und Menke arbeitete, dieselben Erfahrungen wie Kachler und Spitzer[1]), allein man kann die Methode von Jackson und Menke mit Leichtigkeit so modificiren, dass sie das Gewünschte leistet. Da ich die von Kachler und Spitzer im Anfang ihrer Publikation mit folgenden Worten ausgesprochene Ansicht theile:

> »Abgesehen von der raschen und bequemen Ausführbarkeit »wäre diese neue Methode in theoretischer Beziehung von Wich»tigkeit, denn danach würde der Campher direkt durch Einwirkung »von Wasserstoff, aus Alkohol und Natrium entwickelt, in Borneol »übergeführt werden können, während bisher ähnliche Versuche »erfolglos blieben.«

und da ich ferner bei genauer Befolgung meiner im Nachstehenden gegebenen Vorschrift die glatte Ueberführung des Camphers mittelst Natrium in alkoholischer Lösung in Borneol verbürgen kann, so hielt ich es für zweckmässig, meine Erfahrungen in dieser Beziehung gleichfalls zu veröffentlichen.

Kachler und Spitzer schliessen ihre Abhandlung mit folgender Bemerkung:

> »Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass es uns fraglich »erscheint, ob überhaupt der Wasserstoff, welcher aus Alkohol »durch Natrium entwickelt wird, den Campher in Borneol um»wandelt; wir glauben vielmehr, dass ein Theil des Natriums so »wie in einem, für dieses indifferenten Lösungsmittel, auf Campher »in der gewöhnlichen Weise (Baubigny's Methode) wirkt, indem »es darin Wasserstoff ersetzt und zugleich Borneolnatrium bildet.«

Es schien möglich, diese Fragen, die Kachler und Spitzer hier aufwerfen, experimentell zu entscheiden. Wenn die Baubigny'sche Reaktion in der That auch dann verliefe, wenn Natrium in alkoholischer Lösung auf Campher einwirkte, so war es für die Ausbeute an Borneol voraussichtlich gleichgültig, wie viel Natrium über die theoretisch erforderliche Quantität mehr zugesetzt wurde, nur die Hälfte des Camphers wurde in Borneol umgewandelt. Andererseits ist es denkbar, dass die ungenügenden Resultate, die sich ergeben, wenn genau nach den Angaben von Jackson und Menke gearbeitet wird, darauf zurückzuführen sind, dass bei der Reaktion viel Wasserstoff entweicht, ehe er Zeit hat auf den Campher zu wirken; denn das Natrium befindet sich an der Oberfläche der Lösung. War letztere Vermuthung richtig,

---

[1]) Monatshefte der Chemie (1884), 5, 50.

so konnte der Zusatz der genügenden Menge Natrium zu reinem Borneol führen, was der Versuch in der That bestätigte.

Nimmt man auf 10 g Campher statt 4 g Natrium deren 6 g, also das Doppelte der theoretisch nöthigen Menge, so erhält man ein Produkt, das nach vorhergegangener Reinigung durch Sublimiren oder Umkrystallisiren aus Petroläther bei 187—188° schmilzt, also ein Borneol, welches immer noch beträchtlich mit Campher verunreinigt ist. Mit der grössten Sicherheit gelangt man dagegen zu rein weissem, richtig schmelzendem Borneol, wenn man in dem zehnfachen Gewicht Alkohol gelösten Campher mit dem gleichen Gewicht, also dem drei- und einhalbfachen der theoretischen Menge Natrium behandelt, bis alles Natrium gelöst ist. Nach beendigter Reaktion wird der überschüssige Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das so abgeschiedene, durch Krystallisation aus Petroläther oder Sublimiren gereinigte Borneol schmolz constant bei 199—200° und roch nicht mehr nach Campher. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Um völlig sicher zu sein, dass das Reaktionsprodukt wirklich reines Borneol ist, wurde das nach dem Vorgang von Kachler und Spitzer mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Borneolchlorid analysirt.

I. 0.2588 g Substanz gaben 0.2152 g AgCl.
II. 0.3342 g » » 0.2690 g »

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	20.58	20.55	20.01 pCt.

Es ergiebt sich daraus, dass dem zur Darstellung des Chlorides verwendeten Borneol kein Campher mehr beigemengt war. Es wird also wohl das Einfachste sein, anzunehmen, dass durch den aus dem Alkohol mittelst Natrium entwickelten Wasserstoff der Campher vollständig zu Borneol reducirt wird nach der von Jackson und Menke für diesen Process aufgestellten Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O.$$

Bonn, den 19. April.

260. R. Anschütz und J. Klein: Ueber Tetraphenyläthan verschiedener Herkunft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem der Eine von uns vor einiger Zeit unter ähnlichem Titel in diesen Berichten eine Mittheilung über den krystallographischen Nachweis der Identität der auf folgende Weise dargestellten Tetraphenyläthane

1. Tetraphenyläthan aus unsymmetrischem Tetrabromäthan
2. Tetraphenyläthan aus β-Benzpinakolin
3. Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid

veröffentlicht hatte, sind wir jetzt in der Lage über einige neue Erfahrungen zu berichten, durch welche die früheren Mittheilungen wesentlich ergänzt und die damals berechtigten Schlüsse hinfällig werden. Die Bildungsweisen I und II sprachen für die unsymmetrische, die Bildungsweise III für die symmetrische Formel des Tetraphenyläthans. Es schien dem Einen von uns wahrscheinlich, dass bei der Reaktion III eine intramolekulare Atomverschiebung stattgefunden habe, eine Ansicht, die der Art der Reaktion nach durchaus nicht im Bereiche der Unmöglichkeit lag.

Besonders beweisend für die Constitution des Tetraphenyläthans schien das Resultat der Einwirkung von Acetylentetrabromid und Acetylidentetrabromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu sein. Bei mindestens 20 verschiedenen Operationen hatte das Acetylentetrabromid Anthracen, das Acetylidentetrabromid Tetraphenyläthan ergeben. Bei einer einzigen Reaktion, die später als die oben citirte Abhandlung über die Tetraphenyläthane ausgeführt worden war, hatten Anschütz und Eltzbacher aus Acetylentetrabromid und Benzol neben Anthracen auch Tetraphenyläthan beobachtet, unter Versuchsbedingungen, welche in einer ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen später des Genaueren beschrieben werden soll.

Diese neue Erfahrung erweckte an der damals von dem Einen von uns bevorzugten Constitutionsformel für das Tetraphenyläthan berechtigte Zweifel. Wir sahen uns daher veranlasst unsere früheren Beobachtungen nach verschiedenen Richtungen hin zu vervollständigen, eine Reihe älterer Versuche, bei welchen den Angaben nach Tetraphenyläthan entsteht, zu wiederholen und alle so gewonnenen Tetraphenyläthane untereinander zu vergleichen. Als Resultat ergab sich, dass die Krystallbenzolverbindung aller von uns dargestellten Tetraphenyläthane nach Messungen, die Hr. Dr. Hintze die Güte hatte zu unter-

nehmen, immer dieselben Winkel zeigte. Es liefern folgende Reaktionen das gleiche Tetraphenyläthan:

1) $\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid (neben Anthracen),

2) $\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ C . Br_3 \end{array}$, mit Benzol und Alumiumchlorid,

3) $\begin{array}{l} CHBr(C_6H_5) \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,

4) $\begin{array}{l} CHBr(C_6H_5) \\ | \\ CHBr(C_6H_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,

5) $\begin{array}{l} CBr(C_6H_5) \\ \| \\ CBr(C_6H_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,

6) $\begin{array}{l} C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO . C_6H_5 \end{array}$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor,

7) $\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ C(C_6H_5)_2 \end{array}$, in Benzol mit Alkohol und Natrium,

8) $CO < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$, mit Zinkstaub destillirt [1]),

9) $CH(OH) < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$, mit Essigsäure, Salzsäure und Zink,

10) $CH(OH) < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$, mit Bernsteinsäure destillirt,

11) $CHCl < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$, destillirt.

Es liegt nicht in unserer Absicht, auf die Discussion aller dieser Reaktionen zur Zeit einzugehen. Nur so viel sei bemerkt, dass ausschliesslich der früher schon besprochenen zwei Bildungsweisen, 2 und 6 in der obigen Zusammenstellung auf eine unsymmetrische, alle anderen auf eine symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans hindeuten. Am beweisendsten für die symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans scheint uns von allen diesen Reaktionen die Reduktion des Tetraphenyläthylens zum Tetraphenyläthan zu sein.

---

[1]) Für eine Probe des nach dieser Reaktion dargestellten Tetraphenyläthans bin ich Hrn. Prof. W. Staedel zu bestem Dank verpflichtet.

Anschütz.

Das Tetraphenyläthylen ist in seinen Eigenschaften charakteristisch vom Tetraphenyläthan verschieden, es schmilzt bei 221°, löst sich leichter in Benzol und bildet beim Krystallisiren aus einer Benzollösung keine Krystallbenzolverbindung. Da für das Tetraphenyläthylen eine unsymmetrische Formel durchaus unannehmbar ist, so muss auch das aus ihm durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff entstehende Tetraphenyläthan eine symmetrische Struktur besitzen.

Zur Darstellung reinen Tetraphenyläthans ist die Reaktion 4 noch am bequemsten. Man erhält fast ohne Bildung von Nebenprodukten eine nahezu theoretische Ausbeute, wenn man die Benzollösung des Stilbenbromids mit Schwefelkohlenstoff verdünnt.

Bonn, den 19. April 1884.

---

261. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Hemlockgerbsäure.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nächst dem Eichenrindegerbstoff besitzt der Hemlockrindegerbstoff die grösseste Bedeutung für die Gerbereipraxis. Derselbe wird in Nordamerika in ungeheuren Quantitäten verbraucht und gelangt, Dank dem industriellen Sinn des nordamerikanischen Volks, in Form von Extrakt in den Handel. Da wir zur Zeit über die chemische Natur des Hemlockgerbstoffs nichts wissen, so stellte ich mir die Aufgabe dieselbe zu ergründen. Zu dem Zweck verschaffte ich mir eine schöne Probe Extrakt, welche auf Tannin bezogen etwa 20 pCt. Gerbstoff enthielt. Der Extrakt bildete eine dicke, kaum flüssige, braune Masse, die sich mit Hinterlassung eines rothbraunen amorphen Rückstandes in Wasser zu einer klaren, braunen Flüssigkeit löste. Von den Lösungen des Hemlockgerbstoffs, resp. Eichenrindegerbstoffs gleicher Concentration sind die des ersteren stärker gefärbt. Der wässrigen Lösung des Hemlockgerbstoffs wird dieser durch Essigäther aber nur schwierig entzogen. Gegen Alkalien, Salzsäure und Schwefelsäure verhält sich die Lösung des Hemlockgerbstoffs wie die des Eichenrindegerbstoffs, doch sind die aus der ersteren durch Säuren abscheidbaren Stoffe, welche man der Analogie nach Hemlockroth nennen könnte, entschieden kupfriger als das Eichenroth gefärbt. Ich habe diese Stoffe, welche zweifelsohne Anhydride des Hemlockgerbstoffs sind, vorderhand noch nicht untersucht, meine Aufmerksamkeit vielmehr dem Verhalten des Hemlockgerbstoffs gegen Brom zugewendet.

Schüttelt man die aus dem Extrakt hergestellte wässrige Lösung des Hemlockgerbstoffs mit Brom, so färbt sie sich vorübergehend

dunkel und hernach fällt ein gelber Stoff in reichlicher Menge heraus. Derselbe wird abfiltrirt, mit schweflige Säure enthaltendem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zur weiteren Reinigung muss der Körper aus Alkohol umkrystallisirt werden, wobei weisse Flocken ungelöst bleiben. Derselbe Körper, aber sofort rein, wird gewonnen, wenn der wässrigen Lösung des mit Essigäther ausgeschüttelten vom Essigäther getrennten Hemlockgerbstoffs Brom zugesetzt und im übrigen wie angegeben verfahren wird. Die exsiccatortrockne Verbindung ist röthlichgelb gefärbt, löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Eisessig zerfliesst in Berührung mit Aether, aber löst sich nur spärlich darin auf. Besonders leicht löst sich die Verbindung in Aceton und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Essigsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder Wasser, aber leicht und mit brauner Farbe in Alkalien oder Alkalicarbonaten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.3395 g Substanz lieferten 0.4069 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser, entsprechend 32.69 pCt. Kohlenstoff und 2.29 pCt. Wasserstoff.

0.5781 g Substanz lieferten 0.6842 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser, entsprechend 32.28 pCt. Kohlenstoff und 2.26 pCt. Wasserstoff.

0.3624 g Substanz lieferten 0.3703 g Bromsilber, entsprechend 43.47 pCt. Brom.

0.4426 g Substanz lieferten 0.4532 g Bromsilber, entsprechend 43.58 pCt. Brom.

0.3806 g Substanz [1]) lieferten 0.3865 g Bromsilber, entsprechend 43.22 pCt. Brom.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$, welche die Werthe 32.69 pCt. Kohlenstoff, 1.9 pCt. Wasserstoff und 43.60 pCt. Brom verlangt. Demzufolge würde der bromfreien Muttersubstanz die Formel: $C_{20}H_{18}O_{10}$, zukommen oder der Hemlockgerbstoff würde der Eichenrindegerbsäure [2]): $C_{19}H_{16}O_{10}$, homolog sein.

Die Tetrabromhemlockgerbsäure verhält sich gegen concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur durchaus wie die Bibromeichenrindegerbsäure. Sie verliert reichlich Kohlensäure, welche beim Oeffnen des Rohrs entweicht, alles Brom in Form von Bromwasserstoff, Methyl in Form von Chlormethyl, und verwandelt sich in einen schwarzen kohlenähnlichen Stoff, der in der farblosen Säurelösung suspendirt ist.

Ausserordentlich leicht wird die Tetrabromhemlockgerbsäure acetylirt. Zu diesem Zweck erwärmt man ihre Lösung in überschüssigem

---

[1]) Zu dieser Analyse wurde die rohe, nicht aus Alkohol umkrystallisirte, aus der Extraktlösung abgeschiedene Substanz verwendet.

[2]) Diese Berichte XVI, 2710.

Essigsäureanhydrid vier Stunden hindurch auf dem Wasserbad, giesst hernach die Flüssigkeit in Wasser und wäscht den sich abscheidenden lichtgrau gelben, leicht suspendirt bleibenden und in dieser Form farblosen Stoff durch Decantation u. s. w. gut aus und krystallisirt ihn hierauf aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther, in dem er besonders leicht löslich ist, um. Das kaum gefärbte Acetylderivat löst sich nur nach längerer Berührung in Alkalien oder gar Alkalicarbonaten auf. Die Analyse zeigte, dass der Körper das Pentaacetylderivat der Tetrabromhemlockgerbsäure ist, denn 0.9919 g Substanz lieferten 0.2833 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 22.2 pCt. Acetyl, während die Formel: $C_{20}H_9Ac_5Br_4O_{10}$ 22.76 pCt. Acetyl verlangen würde.

Die Tetrabromhemlockgerbsäure wird, wenn sie in Chloroform suspendirt mit Brom zusammentrifft, weiter bromirt. Es entweicht viel Bromwasserstoffsäure und es entsteht ein in Alkohol und, was zu seiner Reinigung dienlich ist, besonders auch in Aether leicht lösliches, hellgelbes Bromderivat, welches ein Hexabromid ist, wie die Analyse zeigte.

0.323 g Substanz lieferten 0.4056 g Silberbrom, entsprechend 53.4 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_6O_{10}$: 53.9 pCt. Brom. Ob aber diese Verbindung wirklich diese der dehydrirten Tetrabromeichenrindegerbsäure entsprechende Zusammensetzung besitzt, sollen weitere Versuche zeigen.

Worms a./Rh., den 18. März 1884.

---

262. Z. Marino-Zucco: Ueber Leichenalkaloïde.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer der hiesigen R. Academia dei Lincei im Juni 1883 vorgelegten Note über die sog. Ptomaïne, welche sich auch im August-Heft 1883 der Gazzetta Chimica Italiana abgedruckt befindet, und in einer Abhandlung über denselben Gegenstand, welche im October-Heft 1883 der Gazzetta Chimica veröffentlicht wurde, habe ich die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt, welche ich auf Veranlassung der königl. Commission zur Ermittelung von Vergiftungsfällen, welche sich seit mehreren Jahren mit dem Studium der Leichenalkaloïde beschäftigt, angestellt habe.

In diesen Abhandlungen habe ich durch mehrere Analysen gezeigt, dass die Alkaloïde die man aus Leichen ausziehen kann, die sog. Ptomaïne Selmi's, nichts anderes als Neurin sind. Ich habe auch

nicht unterlassen, die Einwirkung des Neurins auf den Organismus, mit den von Selmi angegebenen physiologischen Wirkungen der Ptomaïne zu vergleichen und habe hervorgehoben, dass die königl. Commission das Studium dieser Frage weiter fortsetzen wird.

Herr Brieger, der auf Seite 517 dieser Berichte bemerkt, sich dieses Arbeitsfeld vorbehalten zu wollen, hat sicher meine oben angeführten Arbeiten, wovon auch im 5. Hefte dieser Berichte ein kurzer Auszug vorliegt, nicht gelesen.

Roma, Istituto Chimico. April 1884.

---

263. C. Schall: Ueber eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Verdampfungsgeschwindigkeit.

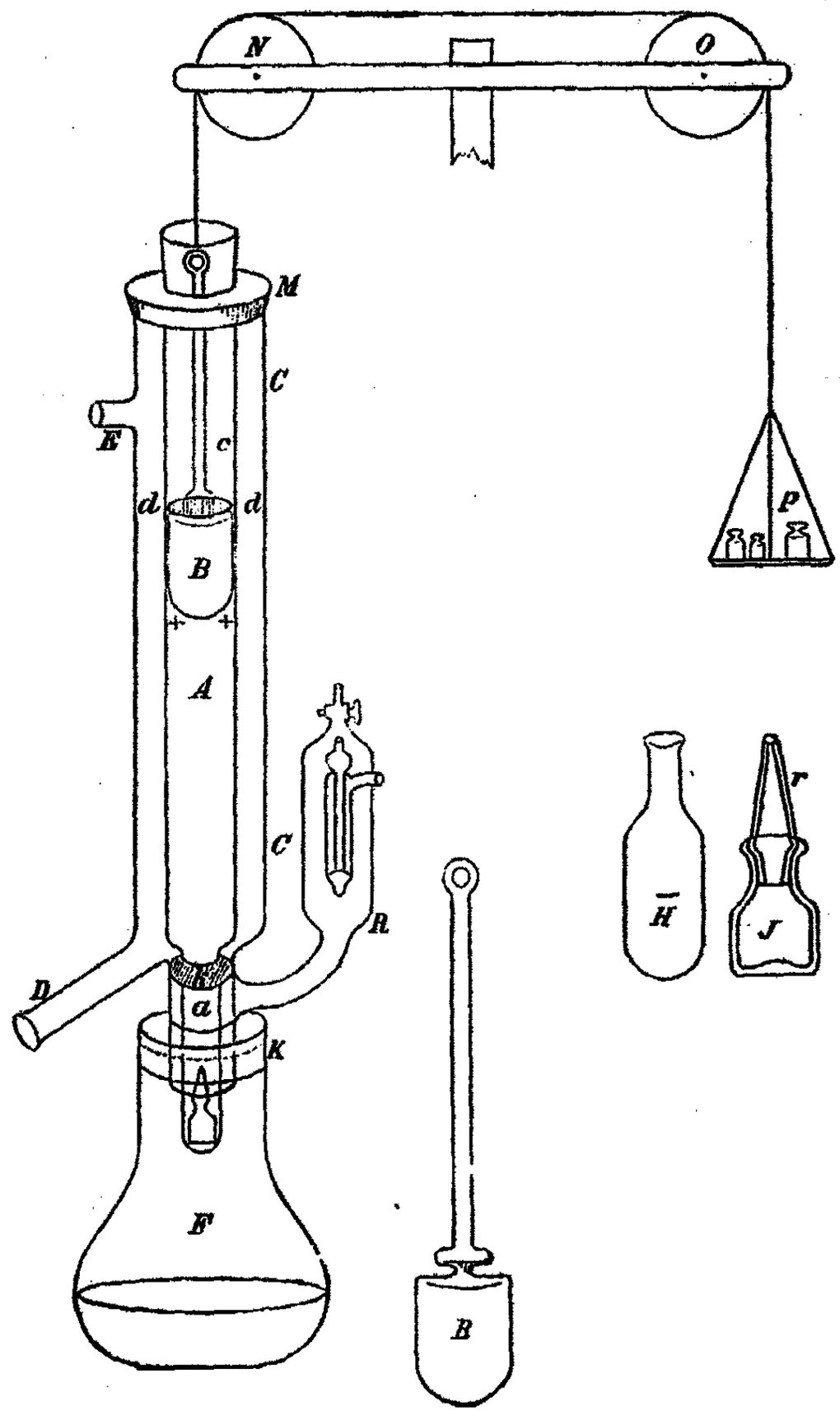
(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Fortsetzung meiner vorläufigen Notiz in No. 18 dieser Berichte beschreibe ich den beigezeichneten Apparat, wie ich denselben zu den folgenden Versuchen benutzt habe. Die schon aufgeführten Resultate sind nach einer anderen später zu behandelnden Methode erlangt worden.

A ist eine circa 60 cm lange im Durchschnitt $2^1/_3$ cm breite Glasröhre, welche von *a* bis *c* eine Theilung in ganzen und halben Cubikcentimetern trägt. Dieselbe verjüngt sich bei *a* und ist an diesem Ende geschlossen, am andern bei *M* offen. In derselben Röhre befindet sich ein ohne Reibung auf und niedergehender Kolben *B*, der aber so wenig Zwischenraum neben sich und der ihn umgebenden Wandung lassen muss, dass man eine 3 mm starke Schicht Quecksilber auf seinen obern Theil bei *d* giessen kann, wie Figura zeigt. Beim langsamen Auf- und Niedergang des Kolbens darf kein Quecksilber nach *a* hinunterfliessen. Nur genau gleich weite Röhren eignen sich zu diesem Zwecke. Der gläserne Dampfmantel *C* schliesst unten nahe an den verjüngten Theil von *A* an (2—3 mm), so dass ein schmaler Kautschuckring bei *K* genügt, um den weiteren Theil *C* des Dampfmantels von dem unteren, engeren abzuschliessen. An letzteren ist vermittelst Korkstopfen die Kochflasche *F* befestigt, welche mit einer Regulirvorrichtung *R* für genau gleichmässiges Sieden versehen ist. Oberhalb *k* wird in den Dampfmantel Wasserdampf eingeleitet, welcher bei *D* ein und bei *E* austritt. Schliesslich ist an den Kolben *B* ein dünner Faden befestigt, welcher über zwei möglichst leicht bewegliche Rollen *N* und *O* geht (Durchmesser 5 cm) und bei *P* in einer Schaale mit Gewichten (30.9 g) endigt.

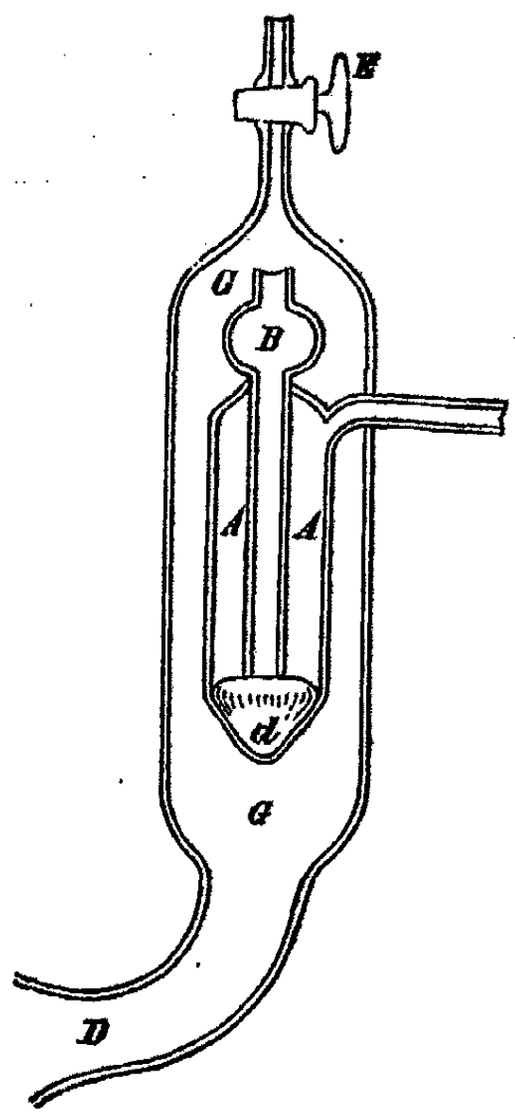
In meiner letzten Notiz kam ich zu der Annahme: Die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte Flüssigkeiten im eigenen Dampfe

sind umgekehrt proportional den Molekulargewichten der letzteren. Gewichte verschiedener Substanzen im Verhältniss der Molekularschweren verdampfen alsdann gleich schnell, oder aus gleichem Gewichte zweier im eigenen Dampf erhitzten Verbindungen entwickeln



sich in gleichen Zeiten Dampfmengen, welche, genügend erhitzt, nach Avogadro's Gesetz denselben Raum einnehmen. Dies zu beweisen dient der geschilderte Apparat; derselbe gestattet die Schnelligkeit der

Dampfbildung vermittelst der Bewegung des Kolbens *B* zu messen. — Aus dem eben Gesagten und der noch zu begründenden Voraussetzung, dass die Vorgänge im Kochkölbchen *F* ganz analog denen in *H* sind, ergiebt sich, dass ich stets die gleichen Gewichtsmengen Flüssigkeit in *H* und ebenfalls in *F* (hier natürlich grössere Quanta) einzubringen hatte. Das Verhältniss der Füllung von *H* und *F* musste für jede Beobachtung constant bleiben. Wie leicht zu ersehen, lassen sich die gleichen Gewichte bequem durch gleiche Volumina ersetzen.



Eine wesentliche Bedingung für die Genauigkeit der anzustellenden Versuche ist ein genau gleichmässiges Sieden der Heizflüssigkeit in *F*. Der zu diesem Zwecke dienende Apparat *B* ist hier noch einmal im grösseren Maassstabe abgebildet. Er besteht aus zwei Röhren, einer äusseren, unten geschlossenen, *A*, und einer inneren *B*. Erstere communicirt mit der Luft, letztere mit dem Inneren des Gefässes *G*, in welches bei *D* die Dämpfe eintreten. Bei *E* befindet sich ein Hahn, der, so lange *G* noch nicht vollständig mit Dampf erfüllt, geöffnet bleibt; da bei *d* das untere Ende von *B* durch etwas Quecksilber abgesperrt ist. Sowie der Dampf bei *E* ausströmt, schliesst man den Hahn und mässigt nun vermittelst feiner Flammenregulirung (durch langen Hebelarm am Gashahn) das Sieden der im Kochkölbchen *F* befindlichen Flüssigkeit dergestalt, dass das Quecksilber möglichst gleich hoch in *A* und *B* steht. Es wird dann genau so viel Dampf entwickelt, als in *G* dem jeweiligen Luftdruck entsprechend vorhanden sein muss, zugleich aber auch der Wärmeverlust durch Arbeitsleistung des Dampfes und Wärmestrahlung an die äussere Umgebung fortdauernd und gleichmässig ersetzt. Die Arbeitsleistung kann man für alle Dämpfe als gleich annehmen. Um die Wärmestrahlung, welche, gegenüber der Temperatur des Versuchszimmers und den verschiedenen Dampftemperaturen der Versuchsflüssigkeiten keine gleichmässige sein würde, möglichst zu verhindern, ist der Apparat mit Flanell dicht umwickelt und nur der Quecksilbermeniskus und das

darüber befindliche Stück von *B* sind sichtbar. Auch der obere Theil von *F* ist in gleicher Weise eingehüllt. Die Empfindlichkeit des kleinen Instrumentes ist so gross, dass, wenn das Sieden regulirt ist, die Annäherung der Hand, der leiseste Luftzug schon, durch Abkühlung ein Steigen des Quecksilbers innerhalb *B* bewirken. Damit bei plötzlich eintretender Condensation das Quecksilber in *A* nicht nach *G* geschleudert werden kann, ist *B* am oberen Ende mit einer Kugel versehen. Soll der Apparat ausser Thätigkeit gesetzt werden, so öffnet man den Hahn *E*, während man die Flamme unter *F* löscht.

In Folgendem sei nun die Anstellung eines Versuchs mit den dazu nöthigen Vorsichtsmaassregeln geschildert. Einleitend bemerke ich, dass es sich nach jeder Richtung nothwendig erwies, die Röhre *A* auf das Sorgfältigste mit starker Salpetersäure, Wasser und Alkohol zu reinigen. Nachdem dies geschehen, wird *A* vermittelst des Kautschukringes *k* und des durchbohrten Stopfens *M* in den Dampfmantel *C* fest eingesetzt. Mittlerweile ist das kleine Fläschchen *H* bis zu einer für die ganze Versuchsreihe geltenden Marke mit der zu untersuchenden Substanz beschickt worden und bringt man es vermittelst eines langen, dünnen Fadens auf den Boden von *a*, lässt hierauf *B* hinab und giesst eine stets gleiche, gewogene Quantität reinen Quecksilbers auf den oberen Theil *d*. Letztere Manipulation muss vorsichtig vermittelst einer langen, dünnen Trichterröhre ausgeführt werden. Das Uebergewicht *P* (15.8 g mehr als Quecksilber und Kolben zusammen schwer sind) wird nun an den über zwei Rollen *N* und *O* geführten, an *B* befestigten Faden gehängt. Dadurch stellt sich der untere Rand *x* des Kolbens *B* unverrückt auf einen bestimmten Punkt ein, so lange Temperatur und Barometerstand gleich bleiben, und schliesst ein bestimmtes Luftvolumen in *a* sammt der Versuchssubstanz hermetisch von der äusseren Atmosphäre ab. In *C* einströmender Wasserdampf, sowie das alsbald einzuleitende Sieden der Flüssigkeit im Kochkolben *F* (stets bis zu derselben Marke gefüllt) bewirken nun ein Steigen des Kolbens *B*, welches ganz gleichmässig erfolgt. Da die Raschheit dieser Bewegung abhängt von der Verdampfungsoberfläche in *H* und von dem Volum der Flüssigkeit in *H* und *F*, so hat man es ganz in der Hand, Alles so zu reguliren, dass man den unteren Rand *x* von *B*, während er sich aufwärts bewegt, bequem beobachten und die Zeit, welche dieser vom Passiren eines Cubikcentimeterstriches bis zur Erreichung des nächsten braucht, bequem aufnotiren kann. Zur Markirung der Zeit diente eine schon jahrelang stets richtig gehende, sehr gut gearbeitete Uhr. — Der Kolben *B* steht nun unter Atmosphärendruck minus dem Uebergewicht *P*. Das Verhältniss von Luftdruck und Dampftension wird bei nahezu gleichem Barometerstand für alle zu untersuchenden Substanzen als dasselbe zu betrachten sein. Sollten ferner unter den angegebenen Versuchsverhältnissen in gleichen

Zeiträumen gleiche Volumina Dampf gebildet werden, so ist der Reibungswiderstand des Apparats, welcher sich auf die zwei Rollen und das Quecksilber über *B* vertheilt, da er für gleiche Arbeitsleistung gilt (relativ gemessen), als nicht in Frage kommend anzusehen. Die Ausdehnung des Glases fällt nicht in Betracht, da bei jedem Versuch der weitere Theil des Rohres *A* auf 100° C. erhitzt wurde und der kleine Ansatz *a* mit ca. 9 ccm Inhalt durch die Differenz der Siedepunkte der Versuchssubstanzen sein Lumen nur in sehr geringem Grade ändern konnte. Was die Adhäsion der Flüssigkeit im Fläschchen *H* zum Glas anbetrifft, so ist die Verdampfungsabnahme derselben während der Beobachtungen zu gering, um Fehler von Belang in letztere hineinzubringen. Somit bleibt das specifische Gewicht der auf der Füllung von *H* lastenden Dampfsäulen und die Vaporhäsion derselben zur Wandung von *A*. Der Einfluss der Schwere des Dampfes verschwand für Verbindungen von gleichem Molekulargewicht, welche bei 100° C. der Regel Avogadro's folgten. Für Substanzen von verschiedenem Molekulargewicht liess sich ausrechnen, in welcher Höhe die von ihnen gebildeten und auf ihnen lastenden Dampfsäulen gleichviel wiegen würden. Innerhalb dieser Abstände erfolgte die Verdampfung gleich rasch. Ueber den vermuthlichen Einfluss der Vaporhäsion wird man am Schluss das Nähere finden. — Um mich von der Reinheit der angewandten, sämmtlich von Kahlbaum bezogenen Substanzen zu vergewissern, bestimmte ich das Volumen des Dampfes derselben, welches Gewichtsmengen im Verhältniss der Molekularschwere entsprach. Ich setzte zur möglichsten Verhütung des Verdunstens sofort nach dem Abwägen die enge Röhre *r* auf das Eingangs gezeichnete Fläschchen *J*. Die solchergestalt sehr verlangsamte Verdampfung zwang mich, die Versuchssubstanzen etwas über ihren Siedepunkt zu erhitzen. Die Resultate wurden dadurch nicht geändert. Zu den übrigen Beobachtungsreihen (S. 1050—1056) diente das Gefässchen *H*.

Volumina von Gewichtsmengen Substanzen im Verhältniss ihrer Molekularschwere.

I.	a) Wasser (18) 0.03 g	gaben	bei 718.43 mm	B.-Std.	62.75	ccm
	Eingeschl. Luftvolumen	»	»	»	»	10.5	»
	Dampfvolumen					52.25	ccm
	b) »					53	»
II.	Schwefelkohlenstoff (76) 0.1266 g		bei 717.18 mm	B.-Std.	52.9	»
III.	a) Chloroform (119.5) 0.1992 g		» 716.1	»	»	53.2	»
	b) » » »		» 710.45	»	»	53.13	»
IV.	Aether (76) 0.1266 g		» 725	»	»	51.5	»
V.	Alkohol (46) 0.77 g		» 716.17	»	»	52.7	»

VI.	a) Bromäthyl (109) 0.1817 g	bei 720.92 mm	B.-Std.	52.7	ccm
	b) » » »	» »	»	»	52.55	»
VII.	Jodäthyl (156) 0.2600 g	» 729.7	»	»	53.3	»
VIII.	Aceton (58) 0.0974 g	» 730.05	»	»	53.0	»
IX.	Methylalkohol (32) 0.0533 g	» 735.5	»	»	53.4	»
X.	Benzol (78) 0.1300 g	» 723.48	»	»	52.5	»
XI.	Tetrachlorkohlenstoff(156) 0.256g	» 523.33	»	»	53	»
XII.	Essigäther (88) 0.1474 g	» 723.33	»	»	53	»

Die geringen Differenzen finden wohl einestheils darin ihren Grund, dass das genaue Abwägen der oft sehr flüchtigen Substanzen schwierig ist, anderntheils konnte aber in meinem Apparat zwischen dem weiteren Theil *A* und dem kleineren *a* eine Uebergangszone herrschen, entstehend aus der Differenz der Erwärmung auf den Siedepunkt der Versuchsflüssigkeit und dem des Wassers. Dieser Temperaturübergang erstreckt sich indessen nur auf einen kleinen Raum. Ein kurzes Thermometer, dessen Kugel an Stelle des Fläschchens *H* in *a* sich befand, zeigte, eingebracht, constant den Wärmegrad, den es vorher aufwies. Als das Quecksilbergefäss 4 cm über *H* sich befand (wobei der obere Theil der Scala in *A* hineinreichte und stark erwärmt wurde) stieg das Quecksilber innerhalb 10 Minuten von 19.5—23.8° C., welcher Punkt nicht überschritten wurde. — Das Verhältniss der Gewichte gleicher Volumina Dampf entspricht also dem der Molekulargewichte. Da ich die Beobachtungen der Zeit allein vornehmen musste, mir zur genauen Fixirung der ersteren auch keine elektrischen Apparate zur Verfügung standen, so habe ich mich sowohl vor Beginn der Versuche im möglichst schnellen und richtigen Ablesen geübt, als auch, um grösste Genauigkeit zu erreichen, aus einer grossen Zahl von Beobachtungen das arithmetische Mittel genommen.

Molekular-Gewicht 76—78.

No. der ccm	78 Benzol			76 Schwefelkohlenstoff		76 Aether
	734.3 mm	732.3 mm	732.5 mm	734.26 mm	731.5 mm	723.43 mm
	Verdampfungszeit in Minuten					
8	I.	II.	III.	I.	II.	—
9	0.6	—	—	0.6	—	0.7
10	0.6	—	—	0.6	—	0.6
11	0.6	—	—	0.7	—	0.6
12	0.6	—	—	0.6	—	0.7
13	0.6	—	—	0.6	—	0.6
14	0.7	—	—	0.7	—	0.6
15	0.7	—	—	0.7	—	0.7
16	0.6	—	0.65	0.6	—	0.65
17	0.8	—	0.65	0.6	0.7	0.65
18	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8
19	0.9	0.85	—	0.9	0.8	0.7
20	0.8	0.85	—	0.9	0.8	0.85
21	0.8	—	—	1	0.9	1
22	0.8	0.8	—	0.9	0.7	0.9
23	0.9	0.8	—	0.8	—	0.95
24	0.9	0.8	0.8	0.9	—	0.8
25	0.8	0.8	0.8	0.7	—	0.8
26	0.9	0.9	0.8	0.6	—	1
27	0.9	0.9	0.8	1	—	0.8
28	0.9	0.8	0.8	0.9	—	0.9
29	0.8	0.8	—	0.9	—	0.8
30	0.9	0.8	—	1	—	0.95
31	1	0.8	0.8	0.9	—	0.95
32	0.9	0.9	—	0.9	—	0.8
33	0.9	1	1.1	0.8	—	0.8
34	1	1	1.1	0.9	—	0.8
35	1	1	1	0.9	1	0.9
36	1	—	0.9	0.7	1	0.8
37	1	—	0.8	1.2	—	0.9
38	1	—	0.9	1	—	0.9
39	1	—	1	1.2	1	1.1
40	1	—	1	0.9	1	1.1
41	1	—	—	1.1	1.1	1

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Benzol			Schwefelkohlenstoff		Aether	
	I.	II.	III.	I.	II.		II.
8—18	0.65	—	—	0.65	—	0.66	—
18—34	0.88	0.85	0.88	0.875	0.8	0.86	—
34—41	1	1	0.93	1	1.02	0.96	—
8—41	0.84	0.85	0.865	0.83	0.87	0.82	0.85
	Mittel = 0.85 Min.			0.85 Min.		0.835 Min. [1]	

[1]) Die etwas zu kleine Zahl für Aether erklärt sich durch folgende Annahme. Der niedrige Siedepunkt des ersteren muss, gegenüber den andern Versuchssubstanzen (Kochtemperaturen ca. 60—80° C.) eine solche Verschiedenheit der Temperatur-Uebergangszone im Innern der weiten Röhre *A* und des Ansatzes *a* erzeugen, dass dadurch ein geringer Einfluss auf die Verdampfungszeiten geübt wird.

Molekular-Gewicht 154—156.

No. der ccm	156 Jodäthyl		154 Tetrachlorkohlenstoff		No. der ccm	Benzol
	723.1 mm	723.1 mm	731.5 mm	724.23 mm		
	Verdampfungszeit in Minuten				Dampfsäulen v. gl. Gew. wie CCl_4 u. C_2H_5J auf gl. Linie	Verdampfzeit in Min.
	I.	II.	I.	II.		I.
10	0.7	—	—	—		—
11	0.7	0.6	—	—		—
12	0.8	0,75	—	—		—
13	0.9	0.75	1	0.9		—
14	0.8	0.7	0.9	0.75		—
15	0.9	0.8	0.8	0.65	29	0.8
16	0.8	0.8	0.9	0.8	32	0.9
17	0.8	0.8	0.9	0.8	35	1
18	1	0.7	—	1	38	1
19	1	0.8	—	0.8	41	1
20	1	0.9	0 9	0.8		
21	1	0.95	—	1		
22	1	0.9	0.8	1		
23	1.3	0.95	1.1	1		
24	1.1	0.9	1.1	1		
25	1.1	0.6	1.1	1		
26	1.1	1.1	0.9	1		
27	—	1.1	1.1	1		
28	—	1.1	1.1	1.1		
29	1.1	1	1.05	1.1		
30	1.2	1	1.1	1		
31	1.1	1	1	0.9		
32	1	0.9	—	1		
33	1.2	1.1	—	1.1		
34	1.1	0.9	—	1.4		
35	1.2	1.1	—	1.1		
36	1.3	1.1	—	1		
37	1.2	0.9	—	1		
38	—	1.1	—	1.1		
39	—	1.1	—	1		
40	—	1.1	—	1.2		
41						

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Jodäthyl		Tetrachlorkohlenstoff		Benzol	
	I.	II.	I.	II.		
16—20	0.9	—	0.87	—	0.94 0.87 0.97	I. II. III.
10—18	0.8	0.74	0.9	0.78	0.92 Min. = Mittel	
18—34	1.09	0.94	1.02	0.98		
34—41	1.04	1.04	1.11	—		
10—41	0.991 Min.	0.931 Min.	0.997 Min.	0.926 Min.		

Bemerkung. Die beiden Beobachtungen No. II. bei Jodäthyl und Tetrachlorkohlenstoff sind mit etwas geringerer Flüssigkeitsmenge im Fläschchen *H* angestellt worden. Sie können daher nicht mit Benzol, sondern nur untereinander verglichen werden.

Molekular-Gewicht 119.5—109.

No. der ccm	109 Bromäthyl	119.5 Chloroform		Benzol			
	721.8 mm	721.7 mm	721.7 mm	i. Vergl. m. C_2H_5Br		i. Vergl. m. $CHCl_3$	
	Verdampf.-Zeit in Minuten			No. der ccm	Verd.-Zeit in Minuten	No. der ccm	Verd.-Zeit in Minuten
12	I.	I.	II.		I.		I.
13	0.7	—	—	18	0.7	—	—
14	0.8	0.8	—	19	0.9	20	0.8
15	0.8	0.7	0.7	20	0.8	22	0.8
16	0.7	0.7	—	22	0.8	23	0.9
17	0.8	0.7	—	23	0.9	25	0.8
18	0.8	0.7	0.7	25	0.8	26	0.9
19	0.8	0.7	0.7	26	0.9	28	0.9
20	0.7	0.8	0.85	27	0.9	29	0.8
21	0.8	0.9	0.85	29	0.8	31	1
22	0.9	0.8	0.7	30	0.9	32	0.9
23	0.8	0.9	0.8	31	1	34	1
24	0.9	—	0.9	33	0.9	35	1
25	—	1	0.95	34	1	37	1
26	0.9	—	0.95	35	1	38	1
27	0.8	—	1	37	1	40	1
28	0.9	1	0.95	38	1	—	—
29	0.9	0.9	0.9	39	1	—	—
30	0.9	0.7	0.8	41	1	—	—
31	0.9	0.8	—				
32	0.9	0.8	—				
33	0.8	1	0.9				
34	0.9	1	1				
35	0.9	1	0.9				
36	0.9	1	1				
37	0.9	—	0.9				
38	1	—	1.1				
39	0.9	—	0.9				
40	1	—	1				
41	1.1	—	1.1				

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	C_2H_5Br	$CHCl_3$		C_6H_5 i. Vergl. m. C_2H_5Br	C_6H_5 i. Vergl. m. $CHCl_3$	
	I.	I.	II.			
13—20 u. 13—27	0.82	0.83	0.8	0.90	0.91	I.
	—	—	—	0.84	0.845	II.*)
				0.81	0.89	III.
			Mittel	= 0.85	0.88	
13—18	0.77	0.72	0.7			
18—34	0.85	0.87	0.87			
34—41	0.96	1	0.99			
13—41	0.86 Minuten	0.845	0.893			
		0.869 Minuten				

*) Die Zahlen II. und III. stehen neben den ausgerechneten arithmetischen Mittelzahlen der II. und III. Beobachtungsreihe des Benzols bezogen auf C_2H_5Br und $CHCl_3$.

Molekular-Gewicht 88.

No. der ccm	88 Essigäther 728 mm	No. der ccm	Benzol
	Verdampfungszeit in Minuten		Verdampfungszeit in Minuten
10	—	—	I.
11	0.5	12	0.6
12	0.8	13	0.6
13	0.7	14	0.7
14	0.6	15	0.7
15	0.8	16	0.6
16	0.8	18	0.7
17	0.8	19	0.9
18	0.6	20	0.8
19	0.7	21	0.8
20	1	22	0.8
21	0.8	23	0.9
22	0.8	24	0.9
23	0.8	25	0.8
24	0.8	27	0.9
25	0.8	28	0.9
26	0.8	29	0.8
27	1	30	0.9
28	0.9	31	1
29	0.9	32	0.9
30	1.1	33	0.9
31	0.9	34	1
32	0.8	36	1
33	1	37	1
34	1	38	1
35	1	39	1
36	1	40	1
37	1.1	41	1
38	1		
39	1		
40	1		
41	1		

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Essigäther	Benzol
		I
11—18	0.7	0.7
18—34	0.881	0.906
34—37	1.03	1
11—37	0.85 Min.	0.855 I. 0.88 II. 0.875 III.
		Mittel = 0.87 Min.

Molekulargewicht 58—32.

58 Aceton			Benzol		32 Methyl-Alkohol		Benzol	
No. der ccm	722.5 mm	722.5 mm	No. der ccm		No. der ccm	728 mm	No. der ccm	
	Verd.-Zeit in Min.			Verd.-Zeit in Minuten		Verd.-Zeit in Minuten		Verd.-Zeit in Minuten
	I.	II.		I.				
10			—		10	—	—	—
11	0.7	0.7	—	—	11	0.65	—	—
12	0.6	0.7	10	0.6	12	0.45	—	—
13	0.5	0.7	11	0.6	13	0.6	—	—
14	0.6	0.7	—	—	14	0.6	—	—
15	0.7	0.8	12	0.6	15	0.5	—	—
16	0.6	0.7	13	0.6	16	0.6	—	—
17	0.8	0.6	—	—	17	0.5	9	0.6
18	0.7	0.8	14	0.7	18	0.7	—	—
19	0.8	—	15	0.7	19	0.5	10	0.6
20	0.65	—	—	—	20	0.8	—	—
21	0.75	—	16	0.65	21	0.7	—	—
22	0.9	0.7	17	0.8	22	0.5	11	0.6
23	0.7	0.8	—	—	23	0.65	—	—
24	0.65	1	18	0.7	24	0.65	12	0.6
25	0.75	0.8	19	0.9	25	0.7	—	—
26	0.75	0.8	—	—	26	0.8	13	0.6
27	—	—	20	0.8	27	0.55	—	—
28	—	—	21	0.8	28	0.65	—	—
29	0.8	0.85	—	—	29	0.8	14	0.7
30	0.8	1	22	0.8	30	0.8	15	0.7
31	0.7	0.8	23	0.9	31	0.6	—	—
32	—	0.9	—	—	32	0.7	—	—
33	—	0.8	24	0.9	33	0.8	16	0.6
34	0.9	0.9	25	0.8	34	0.7	—	—
35	0.8	0.8	—	—	35	0.7	—	—
36	0.8	0.9	26	0.9	36	0.8	17	0.8
37	—	—	27	0.9	37	0.9	—	—
38	—	0.9	—	—	38	0.8	18	0.7
39	—	0.95	28	0.9	39	0.7	—	—
40	—	1	29	0.8	40	0.8	—	—
41	—	1.05	—	—	41	0.9	19	0.9

Arithmetisches Mittel.

	Aceton		Benzol
	I.	II.	I.
10—18	0.65	0.71	0.62
18—34	0.85	0.85	0.795
34—41	0.8	0.93	0.875
10—41	0.725	0.826	0.76 I.
	Mittel = 0.774 mm		0.82 II.
			0.76 III.
			Mittel = 0.78 mm

Arithmetisches Mittel.

	Methyl-Alkohol	Benzol
11—18	0.575	0.6
18—34	0.694	0.63
34—41	0.8	0.8
11—41	0.687	0.673 I.
		0.7 II.*)
	Mittel = 0.686	

*) Da für die Beobachtungsreihe III. nur 2 Zahlen vorhanden, so habe ich das Mittel nicht ausgezogen.

Molekular-Gewicht 18.

No. der ccm	Wasser 728.89 qm	Benzol		No. der ccm	Wasser	Benzol	
		No. der ccm				No. der ccm	
	Verd.-Zeit in Minuten		Verd.-Zeit in Minuten		Verd.-Zeit in Minuten		Verd.-Zeit in Minuten
11	—	—	I.	43	0.7	—	—
12	0.5	—	—	44	0.8	13	0.6
13	0.55	—	—	45	0.5	—	—
14	0.45	—	—	46	0.7	—	—
15	0.55	—	—	47	0.7	—	—
16	0.45	—	—	48	0.6	14	0.6
17	0.55	—	—	49	0.7	—	—
18	0.55	—	—	50	0.8	—	—
19	0.57	—	—	51	0.6	—	—
20	0.43	—	—	52	0.7	—	—
21	0.6	—	—	53	0.7	15	0.7
22	0.3	—	—	54	0.8	—	—
23	0.6	—	—	55	0.8	—	—
24	0.55	—	—	56	0.7	—	—
25	0.65	—	—	57	0.9	16	0.6
26	0.56	—	—	58	0.8	—	—
27	—	9	0.6	59	0.7	—	—
28	—	—	—	60	0.6	—	—
29	0.55	—	—	61	0.75	17	0.8
30	0.71	—	—				
31	0.44	10	0.6				
32	0.6	—	—				
33	0.6	—	—				
34	0.6	—	—				
35	0.7	—	—				
36	0.6	11	0.6				
37	0.6	—	—				
38	0.95	—	—				
39	0.45	—	—				
40	0.7	12	0.6				
41	0.75	—	—				
42	0.55	—	—				

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Wasser	Benzol
11—18	0.51	I.
18—34	0.554	0.6
14—61	0.698	0.643
11—61	0.63 Minuten	0.63 Minuten

Molekular-Gewicht 46.

No. der ccm	Aethylalkohol 725.28 mm	No. der ccm	Benzol
	Verdampfungszeit in Minuten		Verdampfungszeit in Minuten
9	—	—	I.
10	0.65	—	—
11	0.5	—	—
12	0.8	—	—
13	0.75	9	0.6
14	0.75	—	—
15	0.6	10	0.6
16	0.8	11	0.6
17	0.8	—	—
18	0.8	12	0.6
19	0.8	13	0.6
20	0.7	—	—
21	0.9	14	0.7
22	0.9	15	0.7
23	0.9	—	—
24	0.9	16	0.6
25	0.9	17	0.8
26	0.9	—	—
27	0.9	18	0.7
28	1	19	0.9
29	1	—	—
30	0.9	20	0.8
31	1	21	0.8
32	1	—	—
33	1	22	0.8
34	0.9	23	0.9
35	1	—	—
36	1	24	0.9
37	1.1	25	0.8
38	1	—	—
39	1.2	26	0.9

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Aethylalkohol	Benzol
10—15	0.675	0.6
15—34	0.89	0.75
34—39	1.06	0.87
10—39	0.88 Min.	0.74 I.
		0.812 II.
		0.75 III.
		Mittel = 0.767 Min.

[1]) Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Alkohols in Bezug auf Benzol ist geringer als sie sein sollte. Doch stimmen die ersten Cubikcentimeter (No. 10—15) im Mittel überein. Wenn die Vergleichung kleinerer Dampfsäulen bei meinem Apparate möglich gewesen wäre, würde ich wohl noch grössere Uebereinstimmung der Verdampfungszeiten gefunden haben. Jedenfalls scheint die Ursache der Verzögerung in einer andern Eigenschaft des Alkoholdampfes als in seiner Dichte begründet zu sein. Beobachtungen nach einer andern Methode werden darüber Aufschluss geben.

Aus 11 Beobachtungsreihen ergiebt sich: Die untersuchten Substanzen entwickeln gleiche Volume Dampf (welchen Gewichtsmengen im Verhältniss der Molekulargewichte entsprechen) in der gleichen Zeit. Setzen wir die Verdampfungszeit für

Benzol . . . . . = 1,

so wird sie für

Schwefelkohlenstoff . .	= 1
Aether	= 0.99
Bromäthyl	= 0.97
Chloroform	= 0.94
Jodäthyl	= 0.98
Tetrachlorkohlenstoff .	= 0.945
Essigäther	= 0.98
Aceton	= 0.99
Methylalkohol	= 1
Wasser	= 1.

Daraus folgt: Die Verdampfungszeiten gleicher Gewichtsmengen zweier Flüssigkeiten, welche im eigenen Dampf erhitzt werden, verhalten sich umgekehrt proportional den Molekulargewichten derselben.

Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate ist eine vollkommenere als dies auf den ersten Blick zu sein scheint. Betrachtet man die Verdampfungsgeschwindigkeit des Benzols, bezogen auf die verschiedenen Substanzen, so bemerkt man sofort, dass in dem Falle, wo das Molekulargewicht der letzteren höher, ihre mit Benzol verglichenen Dampfsäulen also kleiner, die Zahlen für Benzol stets höher ausfallen. Dies geht bis zu Essigäther (Molekulargewicht = 88). Bei Aceton ist die Geschwindigkeit der Dampfentbindung fast gleich dem Benzol, bei Methylalkohol geringer, und bei dem Wasser findet man wieder Identität der Versuchsresultate. Um die Zahlen der drei letzten Vergleichungsreihen zu erreichen, haben die Dämpfe des Wassers, des Methylalkohols und des Acetons den Kolben *B* höher hinauf zu drücken als die des Benzols (bei Jodäthyl, Tetrachlorkohlenstoff ist es umgekehrt). Es wird also hier nicht mehr gleiche Arbeit geleistet und es tritt ein Faktor in das Spiel, der auf den Reibungswiderstand des Apparates oder auf der Adhäsion der Dämpfe zur Gefässwandung beruht. Ohne den noch unentschiedenen Fall, betreffend den Aethylalkohol, hier noch zu berühren, ist die letztere Annahme wahrscheinlicher, da sonst Methylalkohol und Wasser höhere Zahlen als Benzol liefern müssten. — Despretz[1]) hat aus seinen Versuchen mit einigen Flüssigkeiten das folgende, angenäherte Gesetz abgeleitet: Die Verdampfungswärme bei gleichem Drucke verhält sich nahezu umgekehrt wie die Dichte der Dämpfe (bezogen auf Luft im Normalzustand).

---

[1]) Despretz, Ann. d. Ch. et Phys. XXIV, 323.

Dazu hat Clausius bemerkt, dass zur Bildung gleicher Volumina Dampf, deren Gewichte im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, gleiche Wärmemengen nothwendig seien. Dieselben würden dann nach den eben geschilderten Versuchen in gleichen Zeiträumen geliefert, und zwar von der kochenden Substanz im Kolben *F* an den auf Siedetemperatur gebrachten Inhalt des Fläschchens *H*. Daraus ergiebt sich das Stattfinden gleicher Vorgänge in *F* und *H* (die Richtigkeit des Clausius'schen Satzes vorausgesetzt), und weiter:

Sieden zwei Verbindungen (von den 11 untersuchten) genau gleich stark, so werden in derselben Zeit ihren beiderseitigen Molekulargewichten entsprechende Gewichtsmengen Dampf aus ihnen entwickelt, oder, die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte gleich stark siedender Flüssigkeiten verhalten sich umgekehrt wie ihre Molekulargewichte.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 4. März 1884.

---

264. Iwan Bogomoletz: Zur Trennung von Strontian und Kalk.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter diesem Titel ist in Fresenius' Zeitschrift[1]) eine Mittheilung des Hrn. Sidersky abgedruckt. Die Sidersky'sche Methode besteht im Folgenden:

Man setzt zu einer warmen und neutralen Lösung der Salze beider obengenannten Metalle ein Gemisch von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat und fällt dabei Strontium als Sulfat und Calcium als Oxalat aus. Beim Zusatz der verdünnten Salzsäure zu dem ausgewaschenen Niederschlage wird alles Calcium in Lösung gebracht und dann mit Ammoniak gefällt. Es ist auch eine Vereinfachung dieser Methode angedeutet, welche darin besteht, dass man zu einer erwärmten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Calcium- und Strontiumsalze das obengenannte Gemisch setzt und als Niederschlag nur Strontiumsulfat bekommt.

Die Methode beruht auf folgenden Beobachtungen:[2])

1. »Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht ein Niederschlag von nur schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian.«

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 22, 10. Siehe auch diese Berichte XVI, 261.

[2]) Sidersky, loc. cit.

2. »Setzt man zu einer neutralen Kalklösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so fällt immer oxalsaurer Kalk und keine Spur von schwefelsaurem Kalk aus.«

Die Richtigkeit dieser beiden Sätze sucht Hr. Sidersky durch einige qualitative Versuche zu beweisen. Ausserdem als Beweis der Anwendbarkeit der Methode zur Trennung des Strontium von Calcium sind auch analytische Zahlen angegeben.

Den Grund dieser chemischen Erscheinungen sieht Hr. Sidersky in der viel grösseren Verwandtschaft des Strontium zur Schwefelsäure als zu der Oxalsäure, welche viel kleinere Löslichkeit des Salzes der erstgenannten Säure bedingt. Beim Calcium sind die Verhältnisse ganz umgekehrt.[1])

Da die Arbeit des Hrn. Sidersky nicht nur praktisches, sondern auch theoretisches Interesse für mich hatte, so wollte ich die hierzu bezüglichen Thatsachen näher kennen lernen.

Man hat hier mit einem Falle der Umwandlung eines unlöslichen Salzes in ein anderes, ebenfalls unlösliches zu thun, was seit langer Zeit mehrmals Gegenstand der Untersuchungen (Dulong, Rose, Malagutti, Guldberg und Waage u. A.) war. Man konnte erwarten, dass die Bedingungen, welche für die Vertheilung der Basis zwischen zwei Säuren in solchen Fällen gefunden worden sind, auch hier in's Spiel kommen werden, und nicht die prädominirende Verwandtschaft allein, wie dies Hr. Sidersky meint.

In dieser Hinsicht habe ich das Verhältniss einiger Strontium- und Calciumsalze zu dem Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat geprüft.

Strontiumsalz. 1. Zu 10 ccm der Strontiumnitratlösung (20 pCt.) wurden bei Zimmertemperatur 15 ccm der Lösung, welche, wie auch bei Hrn. Sidersky, 20 pCt. Ammoniumsulfat und 3 pCt. Ammoniumoxalat enthielt, zugesetzt. Nach kurzer Zeit wurde die Lösung filtrirt, der Niederschlag mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. Er enthielt ausser Strontiumsulfat auch Strontiumoxalat, denn mit verdünnter Salzsäure behandelt löst er sich zum Theil und

---

[1]) Ich habe mich überzeugt, dass das Strontiumsulfat und Strontiumoxalat in Bezug auf ihre Löslichkeit in derselben Reihenfolge, wie die betreffenden Calciumsalze und folglich entgegengesetzt der Angabe des Hrn. Sidersky stehen. Setzt man Ammoniumoxalat zu einer wässerigen Lösung des Strontiumsulfat, welches aus einem mit Alkohol wiederholt behandelten Strontiumnitrat dargestellt wurde, so erhält man nach einiger Zeit einen kleinen, in Essigsäure unlöslichen und in Salzsäure und Schwefelsäure leicht löslichen Niederschlag von Ammoniumoxalat.

die Lösung, mit Ammoniak versetzt, giebt einen Niederschlag von Strontiumoxalat.

2. Wiederholt man dieselbe Operation mit denselben Lösungen bei Siedehitze, so erhält man im Niederschlage, wie es auch Hr. Sidersky angiebt, nur Strontiumsulfat. Der mit warmem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die abfiltrirte Lösung giebt, mit Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag von Strontiumoxalat.

3. 15 ccm des oben erwähnten Gemisches von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat wurden mit 90 ccm Ammoniumoxalatlösung (3 pCt.) vermischt, erwärmt und zu der siedenden Lösung (10 ccm) Strontiumnitrat hinzugefügt. Der auf diese Weise entstandene Niederschlag, mit warmem Wasser ausgewaschen, löst sich bedeutend in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine reichliche Menge von Strontiumoxalat. Folglich enthält der in diesem Falle entstandene Niederschlag Strontiumsulfat und Strontiumoxalat.

Das Ergebniss dieser Versuche führte mich zu dem Schluss, dass Strontiumoxalat beim Kochen mit dem Ueberschusse der Ammoniumsulfatlösung, ebenso wie Strontiumsulfat beim Kochen mit dem Ueberschusse der Ammoniumoxalatlösung, eine Umwandlung erleiden. Den Beweis liefern die unten beschriebenen Versuche.

4. Reines Strontiumoxalat wurde einige Minuten mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfatlösung (20 pCt.) gekocht. Die abfiltrirte Lösung enthielt Ammoniumoxalat. Der ausgewaschene und mit Salzsäure behandelte Niederschlag giebt eine Lösung, welche, mit Ammoniak versetzt, keine Trübung von Strontiumoxalat zeigt. Folglich war die Umwandlung des Ammoniumoxalat in Ammoniumsulfat eine vollkommene.

5. Es wurde dann ein Niederschlag von ganz reinem Strontiumsulfat mit einem Ueberschusse der Ammoniumoxalatlösung (4 pCt.) gekocht. Das Filtrat enthielt schwefelsaures Ammonium. Der ausgewaschene Niederschlag löste sich nicht vollkommen in Salzsäure, doch gab die auf diese Weise erhaltene Lösung, mit Ammoniak versetzt, einen starken Niederschlag von Strontiumoxalat.

Calciumsalz. Dieselben Erscheinungen der sogenannten chemischen Gleichgewichte beobachtet man auch im Falle der betreffenden Calciumsalze.

So löst sich bis zur vollen Durchsichtigkeit der Lösung reines Calciumoxalat beim Kochen mit Ueberschuss der starken Lösung (25 und 20 pCt.) von Ammoniumsulfat. Setzt man aber zu dieser Lösung Ammoniumoxalat, so bekommt man einen in Essigsäure unlöslichen und in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Dieser Zusatz von Ammoniumoxalat zerstört also das Gleichgewicht, welches früher zwischen den gelösten Salzen war.

Aus dem Obengesagten folgt, dass wir es auch bei der Methode von Hrn. Sidersky mit der Erscheinung der sogenannten chemischen Vertheilung, welche schon längst bei den analogen Fällen beobachtet wurde, zu thun haben. Die Anwendbarkeit der Methode wird deshalb von der Feststellung der Bedingungen (wirkende Massen, Zeit und Temperatur) abhängen, welche den Gang der Reaktion in solchen Fällen beeinflussen.

Was nun die Vereinfachung der Methode, welche in der Einwirkung des Gemisches von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat in einer sauren Lösung besteht, anbetrifft, so stimmt sie, wie es mir scheint, ziemlich mit der gewöhnlichen Methode des Hrn. Rose[1]) überein.

Zum Schlusse halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinen besten Dank den Fräulein Efron, Golubzowa und Gamarskaja-Bichowetz (Zuhörerinnen der hiesigen Höheren Frauenkurse) auszusprechen. Die von ihnen gemachten Vorversuche haben mich zum näheren Studium dieses Gegenstandes geführt, welches ich nun weiter verfolgen will.

St. Petersburg, im März 1884.

Chemisches Laboratorium der Höheren Frauenkurse.

---

265. Victor Meyer: Notiz über Chelidonsäure und Mekonsäure.

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf organische Verbindungen hat Dr. E. Nägeli im hiesigen Laboratorium auch die Chelidonsäure — das Präparat verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Lieben — mit der Base in Reaktion zu bringen versucht, aber weder mit der freien Base noch deren salzsaurem Salz irgend welche Einwirkung zu erzielen vermocht. Verliert hierdurch die Auffassung der Chelidonsäure als Ketonsäure einigermaassen an Wahrscheinlichkeit, so erscheint eine entsprechende Ansicht bezüglich der Mekonsäure eher gerechtfertigt, da diese — nach Versuchen des Hrn. Odernheimer — sich sehr leicht mit Hydroxylamin verbindet. Die so entstehende Säure enthält 1 Atom Stickstoff und ihre Bildung beweist, dass die Mekonsäure sich in ihrem Verhalten zu Hydroxylamin den Keton- und Aldehydsäuren anschliesst.

---

[1]) Poggendorff's Ann. 110, 296.

Die Abreise des Hrn. Odernheimer von Zürich verhindert uns, diese Versuche gemeinsam fortzusetzen, welche Hr. Odernheimer in Wiesbaden weiterführen und auf die Komen- und Pyromekonsäure ausdehnen wird.

Bekanntlich werden Chelidonsäure und die Säuren der Mekongruppe durch Ammoniak mit grosser Leichtigkeit in Pyrindinderivate verwandelt. Um so auffallender ist über verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin, welches wohl geeignet erscheint, zur Aufklärung ihrer Constitution beizutragen.

Zürich, April 1884.

266. Moritz Traube: Ueber eine Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 26. April.)

Die von Schoenbein entdeckte, ebenso empfindliche als charakteristische Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd mittelst Jodkalium- oder Jodzinkstärke und Eisenvitriol erfordert Neutralität der Lösung. Durch Anwesenheit freier Säure wird sie erheblich beeinträchtigt und bleibt in stark saurer Lösung und wenn sehr wenig Wasserstoffhyperoxyd zugegen ist, gänzlich aus.

Ich habe nun gefunden, dass die Reaktion auch in sehr sauren Lösungen nichts von ihrer Empfindlichkeit einbüsst, wenn eine geringe Menge Kupfervitriol zugegen ist. Fügt man zu 6—8 ccm einer auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd haltenden Lösung etwas Schwefelsäure und Jodzinkstärke, dann 1 bis höchstens 4 Tropfen einer 2procentigen Lösung von Kupfersulfat und zuletzt etwas (½procentige) Eisenvitriollösung, so tritt sofort oder nach einigen Sekunden Bläuung ein.

Ein wesentlicher Vorzug dieser Reaktion liegt darin, dass sie eine der wenigen ist, mittelst deren man Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auch in sauren Lösungen nachweisen kann. Man erspart dadurch das bei anderen Methoden nöthige und zeitraubende vorherige Neutralisiren der Lösung, das überdies, wenn viel Säure zugegen ist, mit beträchtlicher, die Empfindlichkeit der Reaktion schwächender Verdünnung der Lösung und sogar mit Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds durch die bei der Neutralisation frei werdende Wärme verknüpft

ist[1]). Die Reaktion ist anwendbar selbst bei Gegenwart von sehr viel Säure, z. B. von Schwefelsäure, die mit nur 2 Volumen Wasser verdünnt ist. Ist die Schwefelsäure noch concentrirter, so muss die Lösung verdünnt werden, da sie andernfalls schon an sich (auch bei Abwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd) die Jodzinkstärke bläut.

Ist die auf Wasserstoffhyperoxyd zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so wird sie einfach mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert.

Kaliumpermanganat ist allerdings auch ein treffliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd in sauren Lösungen, aber nicht charakteristisch genug, weil es durch fast alle reducirenden Körper entfärbt wird.

Bei der oben beschriebenen Reaktion muss der sauren Wasserstoffhyperoxydlösung zunächst Jodkalium- oder Jodzinkstärke, hierauf Kupfersulfat und erst zuletzt die Eisenoxydullösung zugefügt werden. Setzt man das Kupfersulfat erst nach dem Eisenvitriol zu, so bleibt die Bläuung aus. In diesem Falle ist nämlich das Wasserstoffhyperoxyd durch das Eisenoxydulsalz bereits gänzlich zerstört, ehe das Kupfersalz in Wirksamkeit treten kann. Die Bläuung tritt in saurer Lösung nur dann ein, wenn Kupfersulfat und Eisenvitriol gleichzeitig auf Wasserstoffhyperoxyd und Jodzinkstärke einwirken[2]).

Man hat bisher angenommen, dass sich lösliche Jodmetalle mit Kupfersulfat allemal unter Ausscheidung von Kupferjodür und Jod zersetzen. Dieser Vorgang findet jedoch (vergl. die folgende Mittheilung) in sehr verdünnter Lösung nicht statt, da sich hier lösliches Kupferjodid ohne Ausscheidung von Jod bildet. Aus diesem löslichen Kupferjodid wird Jod erst auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd und Ferrosulfat frei und zwar nicht nur in neutraler, sondern auch in saurer Lösung. Auf Bildung dieses Kupferjodids beruht der Einfluss des Kupfervitriols bei dem Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung mittelst Jodzinkstärke und Eisenvitriol. Selbstverständlich darf bei der angegebenen Prüfungsmethode nur sehr wenig Kupfersulfat zugesetzt werden, da eine grössere Menge

---

[1]) Um saure, wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeiten verhältnissmässig bequem und rasch zu neutralisiren, wende ich folgendes Verfahren an: Nachdem man der Lösung etwas schwefelsaures Zink als Indicator zugesetzt hat, fügt man kohlensaures Natron bis zu eintretender Trübung (durch ausgeschiedenes kohlensaures Zink) hinzu. Der Neutralisationspunkt wird, selbst wenn man etwas mehr Natriumcarbonat zugefügt hat, nicht überschritten, so lange nicht alles Zink ausgefällt ist.

[2]) Das Wasserstoffhyperoxyd wird also auch in saurer Lösung durch Eisenvitriol sofort zerstört. Schönbein suchte irriger Weise das Ausbleiben der Bläuung der Jodkaliumstärke durch Wasserstoffhyperoxyd und Eisenvitriol in saurer Lösung durch die Annahme zu erklären, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Säuren vor der Einwirkung des Eisenvitriols geschützt werde.

des Kupfersalzes aus Jodzinkstärke schon an sich Jod ausscheidet und dieselbe bläut. Hat man nur wenig Kupfersulfat zugesetzt (auf 6 bis 8 ccm der Probe höchstens 4 Tropfen einer 2procentigen Lösung), so ist die im Eingang beschriebene Reaktion völlig sicher und es tritt Bläuung des Stärkekleisters erst auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes und nur bei Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd ein. Ist Wasserstoffhyperoxyd nicht zugegen, so bleibt die Probe auch nach Zusatz von Eisenvitriol dauernd farblos.

Breslau, im April 1884.

---

267. Moritz Traube: Ueber Kupferjodid.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man hat bisher angenommen, dass Kupferjodid nicht existenzfähig ist und sich sofort in Kupferjodür und Jod zersetzt. Ich habe aber gefunden, dass beim Zusammentreffen von Jodkalium oder Jodzink mit Kupfersulfat die Ausscheidung von Jod und Kupferjodür bei einem gewissen Grade der Verdünnung nur sehr langsam, bei grosser Verdünnung überhaupt nicht mehr stattfindet. Lässt man eine 1procentige Lösung von Kupfersulfat zu einer 1procentigen Lösung von Jodkalium zutreten, so erfolgt Trübung erst in einigen Secunden und ist die Lösung des Jodkaliums nur $^1/_3$procentig, erst in ungefähr 10 Minuten.

$^1/_4$procentige Lösung von Jodkalium bleibt auf Zusatz von 1procentigem Kupfersulfat überhaupt ungetrübt, wird aber nach 1 Stunde schwach gelblich, was auf schwache Jodausscheidung hinweist, die in der That durch Bläuung von Stärkelösung nachgewiesen werden kann.

Ist endlich die Jodkaliumlösung nur $^1/_{20}$procentig, so bleibt sie auf Zusatz 1procentiger Kupfersulfatsolution dauernd ungetrübt und giebt auch nach 24 Stunden mit Stärkekleister keine Spur von Bläuung. Auch auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure wird hier kein Jod frei. Bringt man eine Lösung von 0.4 g Jodkalium in 400 ccm Wasser mit 0.3 g krystallisirtem Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$), ebenfalls in 400 ccm Wasser gelöst, zusammen[1]), so erhält man eine fast farblose, nur in dicker Schicht schwache Grünfärbung zeigende, klare Lösung, die weder freies Jod noch Kupferjodür enthält und lediglich die Re-

[1]) Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältniss von 2 Molekülen Jodkalium auf 1 Molekül krystallisirtem Kupfervitriol, die in concentrirter Lösung alles Kupfer als Kupferjodür ausscheiden.

$$SO_4Cu + 2KJ = SO_4K_2 + CuJ + J.$$

aktionen der Kupferoxydsalze zeigt, blauen Niederschlag mit Kali, rothbraunen mit Ferrocyankalium. Diese Reaktionen behält sie auch dann bei, wenn man ihr einen Ueberschuss von 0.05 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst, zugesetzt hat.

Selbst eine Mischung concentrirter Lösungen von Jodkalium und Kupfervitriol, aus der sich bereits Kupferjodür und Jod ausgeschieden hat, wird auf Zusatz einer genügenden Wassermenge, unter Verschwinden des Kupferjodürs und des freien Jods wieder völlig klar. Es dauert aber viele Stunden, ehe die letzten Spuren freien Jods so weit verschwunden sind, dass durch Stärkelösung keine Bläuung mehr erfolgt.

Offenbar beruhen die angegebenen Erscheinungen darauf, dass sich bei Einwirkung löslicher Jodmetalle auf Kupfersulfat zunächst lösliches Kupferjodid bildet, das in festem Zustande nicht existirt und sich nur in verdünnten Lösungen unzersetzt erhält, in weniger verdünnten aber in Kupferjodür und Jod zerfällt, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösung ist. Bei Zusatz genügender Wassermenge regenerirt es sich wieder aus seinen Zersetzungsprodukten.

Um die Existenz des Kupferjodürs direkt zu erweisen, prüfte ich das Verhalten reinen Kupferjodürs gegen Jod. Einer gesättigten Lösung von Jod in reinem Wasser wurde überschüssiges Kupferjodür zugesetzt. Einige Secunden[1]) damit geschüttelt, hatte die Jodlösung ihre gelbe Farbe eingebüsst und es hatte sich eine farblose Lösung von Kupferjodid gebildet. Eine concentrirtere, schwach grünliche Lösung von Kupferjodid erhält man, indem man überschüssiges Kupferjodür mit Wasser und Jod in der Wärme digerirt bis alles Jod gelöst ist und dann so viel Wasser zusetzt, bis sie von Stärkekleister nicht mehr gebläut wird. Die abfiltrirte Kupferjodidlösung zeigt folgende Reaktionen:

Sie röthet Lakmus sehr schwach, wird durch Kochen zunächst nicht verändert, verliert aber beim Eindampfen Jod und lässt Kupferjodür zurück. Durch Silbernitrat wird sie zunächst nur opalisirend und scheidet erst nach mehreren Stunden einen gelatinösen Niederschlag ab; die opalescirende Flüssigkeit wird aber sofort flockig

---

[1]) Die Bindung des Jods geht hier sehr rasch vor sich, weil dasselbe auf einen Ueberschuss von Kupferjodür einwirkt. Das aus concentrirten Lösungen von Jodkalium und Kupfersulfat sich ausscheidende Gemenge von Kupferjodür und Jod dagegen geht bei Verdünnung mit Wasser, wie vorher erwähnt, erst nach vielen Stunden vollständig in Kupferjodid über, weil hier genau nur so viel Moleküle Kupferjodür vorhanden, als zur Bindung des freien Jods erforderlich sind und das Zusammentreffen der zu einander gehörigen Moleküle der beiden Körper lange Zeit beansprucht.

gefällt, wenn man noch Ammoniak oder Salpetersäure zusetzt. Im Uebrigen giebt das Kupferjodid, wie bereits erwähnt, dieselben Reaktionen, wie die Kupferoxydsalze.

Sie bläut ferner Stärkelösung direkt nicht, wohl aber auf Zusatz von Eisenvitriol und Wasserstoffhyperoxyd, selbst wenn nur Spuren des letzteren vorhanden sind.

Diese Bläuung tritt auch in sehr **stark sauren Lösungen** ein, und selbst wenn die Kupferjodidlösung sehr verdünnt ist. Durch diese letztere, auch in stark sauren Lösungen auftretende Reaktion unterscheidet sich das Kupferjodid von anderen löslichen Jodmetallen, die in sauren Lösungen, bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd, Stärkeabkochung auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes nicht bläuen. Damit ist der in der vorangehenden Notiz beschriebene Einfluss des Kupfervitriols bei der Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd erklärt. Er beruht einfach auf der Bildung des bisher unbekannten Kupferjodids.

Was die Zusammensetzung des nur in Lösung existirenden Kupferjodids betrifft, so kann dieselbe füglich nur der Formel CuJ_2 entsprechen, denn der Niederschlag, der sich aus concentrirten Lösungen von Kupfersulfat und Jodkalium abscheidet und bekanntlich auf 1 Molekül Jod 2 Moleküle Kupferjodür enthält, löst sich, wie oben angegeben, auf Zusatz von Wasser wieder auf, indem die beiden Körper eine chemische Verbindung eingehen.

$$2\,CuJ + J_2 = 2\,CuJ_2.$$

Indess hielt ich eine Analyse der durch Digeriren von Kupferjodür mit Jod in Wasser gewonnenen reinen Lösung des Kupferjodids nicht für überflüssig.

1. Das Kupfer wurde durch Kali und aus dem angesäuerten Filtrat das Jod durch Silbernitrat ausgefällt.

100 ccm der Kupferjodidlösung gaben 0.0199 g Kupferoxyd oder 0.01515 g Kupfer und 0.118 g Jodsilber oder 0.06377 g Jod, enthielten demnach 0.0789 g CuJ_2, worin

	Ber. für CuJ_2	Gefunden
Cu	19.87	19.20 pCt.
J	80.13	80.80 »

2. Dass 100 ccm der Lösung in der That die eben ermittelte Menge Kupferjodid enthielten, wurde noch in folgender Weise bestätigt: 50 ccm der Lösung wurden eingedampft. Hierbei musste das Jodid, das in trockenem Zustande nicht bestehen kann, unter Verflüchtigung der Hälfte des Jodgehalts, in Kupferjodür übergehen. Nach dem Trocknen bei 100° war der Rückstand noch gelb und wurde auf 190° erhitzt, um den letzten Rest von Jod zu verjagen. Das fast ungefärbte Kupferjodür wog nunmehr 0.024 g, woraus sich der Gehalt an

Kupferjodid in 100 ccm der Lösung auf 0.080 g berechnet, was mit dem Ergebniss der vorigen Analyse (0.0789 g) nahe übereinstimmt.[1])

Die Existenz eines Kupferjodids (CuJ_2) in wässeriger Lösung ist somit erwiesen. Dass das Bestehen dieser Verbindung an eine bestimmte, und zwar beträchtliche Wassermenge geknüpft ist, und dass Kupferjodür und Jod nur bei Anwesenheit einer gewissen Wassermenge sich mit einander verbinden, ist eine ebenso bemerkenswerthe wie vorläufig unerklärliche Erscheinung.

Breslau, im April 1884.

268. A. Lipp: Ueber Indol.

(Eingegangen am 28. April.)

Das Indol beansprucht sowohl wegen seiner Beziehung zu den Körpern der Indigogruppe, als auch wegen seines Auftretens unter den Zersetzungsprodukten des Eiweisses ein besonderes Interesse.

Baeyer[2]) hat dasselbe zuerst durch Destillation von Oxindol sowie eines Reduktionsproduktes des Indigos mit Zinkstaub erhalten und genauer beschrieben.

Später wurde dann von Nencki[3]) sein Vorkommen bei der Pankreasverdauung verschiedener Eiweissarten constatirt. Kühne[4]) sowie Engler und Jahnke[5]) erhielten beim Schmelzen von Eiweiss mit Aetzkali eine indolartige Substanz, die von Nencki[6]) als ein Gemenge von Indol und Skatol erkannt wurde.

Brieger[7]) fand es in den menschlichen Exkrementen und Tappeiner[8]) im Darmkanale verschiedener Pflanzenfresser.

Gleichzeitig sind auch verschiedene künstliche Bildungsweisen desselben aufgefunden worden: so bemerkten Baeyer und Emmerling[9]) das Auftreten des Indols beim Erhitzen der Orthonitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile, Morgan[10]) beim Schmelzen des Carbostyrils mit Aetzkali.

---

[1]) Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Hermann Traube ausgeführt.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 56.
[3]) Diese Berichte VII, 1593 und VIII, 337.
[4]) Diese Berichte VIII, 206.
[5]) Diese Berichte IX, 1411.
[6]) J. pr. Chem. [2] 17, 98.
[7]) J. pr. Chem. [2] 17, 133.
[8]) Diese Berichte XIV, 2382.
[9]) Diese Berichte II, 680. Vergleiche auch Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 141.
[10]) J. f. Chem. 1877, 788.

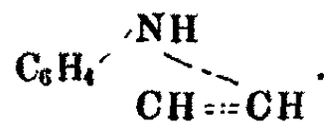
Beim Durchleiten von mono- und dialkylirten Anilinen und Orthotoluidinen durch ein glühendes Rohr erhielten Baeyer und Caro[1]) gleichfalls Indol. Ersterer[2]) stellte es ferner dar aus Chloroxindolchlorid, indem er dasselbe entweder mit Zinkstaub oder mit Aetzkali und Eisenfeile erhitzte oder auch in heisser, alkoholischer Lösung mit Natrium behandelte; Retinindol giebt ebenfalls beim Erhitzen Indol.

Graebe und Caro[3]) beobachteten es beim Erhitzen des acridinsauren Kalks; Prud'homme bei der Destillation des Oxydationsproduktes von Aethylenphenyldiamin (aus Anilin und Aethylenbromür) mit Zinkstaub.

Widmann[4]) erhielt Indol durch Destilliren von Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk, Hoffmann und Koenigs[5]) beim Durchleiten von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr und endlich Fileti[6]) beim Destilliren von Cumidin über glühendes Bleioxyd. Letzterer hat ferner gefunden, dass Skatol beim Erhitzen etwas Indol giebt.

Sämmtliche angeführte Bildungsweisen geben nur geringe Mengen von Indol, so dass ein genaueres Studium desselben erschwert war; ausserdem gestatten die meist complicirten Processe dieser künstlichen Entstehungsweisen keinen sicheren Schluss auf seine Constitution, so dass letztere heute noch nicht mit voller Sicherheit feststeht.

Auf die Bildung aus Orthonitrozimmtsäure gestützt, schrieben Baeyer und Emmerling dem Indol zuerst die Formel einer Imidverbindung in nachstehender Weise zu:



Die durch diese Formel ausgedrückte Molekulargrösse wurde durch Nencki's[7]) Dampfdichtebestimmung vom Indol bestätigt. Die Schwierigkeit aber, womit das Indol in eine Acetylverbindung verwandelt wird, liess Baeyer[8]) an der Richtigkeit dieser Annahme zweifeln. Nimmt man noch hinzu, dass er bei seinen Untersuchungen

---

[1]) Diese Berichte X, 692 und 1262.

[2]) Diese Berichte XII, 459.

[3]) Diese Berichte XIII, 101.

[4]) Diese Berichte XV, 2552.

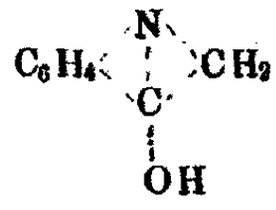
[5]) Diese Berichte XVI, 738.

[6]) Diese Berichte XVI, 2928.

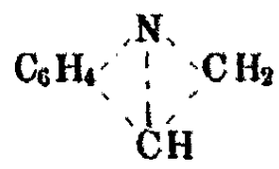
[7]) Diese Berichte VIII, 1517.

[8]) Jackson, diese Berichte XIV, 1741 und Baeyer, diese Berichte XV, 785.

über die Verbindungen der Indigogruppe[1]) zu der Ueberzeugung kam, dass das Indoxyl die Constitution

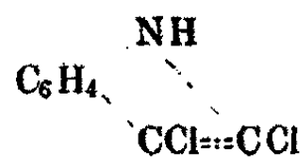


besitze, letzteres aber nach Baumann und Tiemann[2]) hydroxylirtes Indol ist, so musste man zu der Ansicht gedrängt werden, dass dem Indol selbst die Formel



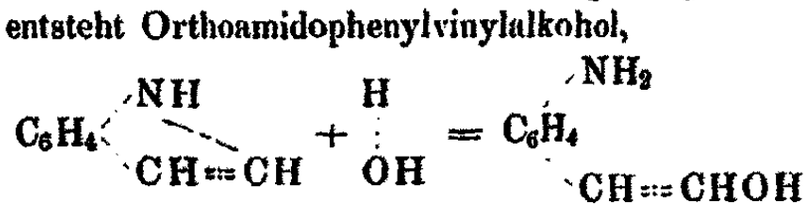
zukomme.

Mit der Erkenntniss[3]), dass im Indoxyl eine Imidgruppe enthalten ist, kehrte Baeyer wieder zur früheren Indolformel zurück und versuchte dieselbe durch die Thatsache zu stützen, dass im Chloroxindolchlorid, dem er ohne zwingenden Grund die Formel eines Dichlorindols

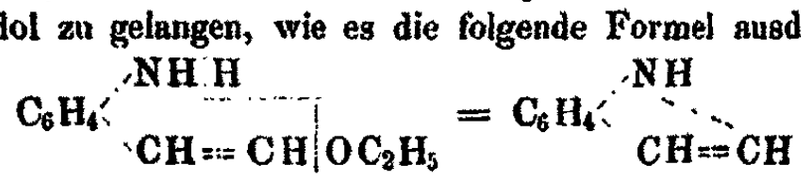


beilegt, ein Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt werden kann.

Nehmen wir nun mit Baeyer das Indol als Imidverbindung an, worin zwei Wasserstoffatome des Benzols in der Orthostellung substituirt sind und denken wir uns die Bestandtheile des Wassers in der Art angelagert, dass der Wasserstoff an den Stickstoff und das Hydroxyl an den Kohlenstoff tritt und die ringförmige Bindung gelöst wird, so entsteht Orthoamidophenylvinylalkohol,



Man kann daher das Indol als Anhydrid desselben auffassen. Auch dürfte es deshalb leicht gelingen, wenn nicht aus dem Alkohol, welcher selbst nicht beständig sein wird, so doch aus dessen Derivaten, wie etwa aus seinem Aethyläther, durch Alkoholaustritt zum Indol zu gelangen, wie es die folgende Formel ausdrückt:



---

[1]) Diese Berichte XIV, 1741 und XV, 50.
[2]) Diese Berichte XII, 1098 und 1192.
[3]) Diese Berichte XV, 775.

Diese Vermuthung sprach schon Stockmeier[1]) aus und legte daher dem Phenylvinyläthyläther einen besonderen Werth bei, weil er glaubte, man könnte von diesem aus zum Orthoamidophenylvinyläthyläther und zum Indol kommen.

Indessen dürfte es mit Schwierigkeiten verknüpft sein, denselben zu nitriren und in die Amidoverbindung überzuführen, da er, wie aus den Mittheilungen von Erlenmeyer[2]) und von Jutz[3]) hervorgeht, nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Wasser, obschon erst bei höherer Temperatur, leicht zersetzt wird.

Ziemlich glatt gelangt man aber zum Ziele, wenn man vom Orthonitrochlorstyrol ausgeht, das bei der Darstellung von Orthonitrophenylchlormilchsäure als Nebenprodukt auftritt und dem deshalb nur die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\!\!\| \\ CHCl \end{array}$$

zukommen kann.

Wird dieses reducirt und das Orthoamidochlorstyrol mit Natriumalkoholat auf 160—170° erhitzt, so entsteht Indol neben Abscheidung von Chlornatrium. Jedenfalls bildet sich hierbei zuerst Orthoamidophenylvinyläthyläther,

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\!\!\| \\ CHCl + NaOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\!\!\| \\ CHOC_2H_5 + NaCl \end{array},$$

von dem sich sogleich Alkohol abspaltet.

Durch diese Synthese ist zugleich der sichere Beweis geliefert, dass dem Indol nur die Imidformel zukommen kann.

Orthonitrochlorstyrol, $\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\!\!\| \\ CHCl \end{array}$.

Wie bei der Darstellung von Phenylchlormilchsäure Chlorstyrol entsteht, so bildet sich bei der Gewinnung der entsprechenden Nitrosäure Nitrochlorstyrol, welches daher auch die oben angeführte Constitutionsformel besitzen muss. Baeyer[4]) beobachtete das Ortho-

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Erlangen. München 1883.
[2]) Diese Berichte XIV, 1868.
[3]) Inaugural-Dissertation, Zürich. München 1882.
[4]) Diese Berichte XIII, 2261.

nitrochlorstyrol, welches er jedoch nicht genauer untersuchte, zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung der Orthonitrophenylchlormilchsäure. Letztere stellte ich genau so dar wie Erlenmeyer und Lipp[1]) die Phenylchlormilchsäure. Beim Eingiessen der Lösung von unterchloriger Säure in jene des orthonitrozimmtsauren Natriums entsteht nach kurzer Zeit eine ölige Trübung, die sich allmählich in gelbe Flocken verwandelt. Nach dem Abfiltriren werden diese mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Orthonitrochlorstyrol bildet glänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln oder Prismen. In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, in heissem dagegen ist es etwas löslich. Sehr leicht löst es sich in Aether und heissem Alkohol. Man krystallisirt es am besten aus heissem Alkohol um. Sein Geruch erinnert an den des Chlorstyrols; auf zarteren Hautstellen verursacht es länger andauerndes Brennen. Bei 58—59° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0.2953 g Substanz gaben 0.0933 g Wasser und 0.5684 g Kohlensäure.

II. 0.2378 g Substanz gaben 16.8 ccm Stickstoff bei 19° und 712 mm Barometerstand.

III. 0.2095 g Substanz gaben 0.1494 g Chlorsilber und 0.0104 g Silber.

Ber. für $C_8H_6ClNO_2$		Gefunden
C	52.31	52.49 pCt.
H	3.27	3.48 »
N	7.62	7.63 »
Cl	19.34	19.26 »

Wahrscheinlich wird sich das Orthonitrochlorstyrol direkt aus Orthonitrophenylchlormilchsäure durch Erhitzen derselben mit Wasser auf höhere Temperatur gewinnen lassen, ähnlich wie das Chlorstyrol aus der Phenylchlormilchsäure[2]).

Salzsaures Orthoamidochlorstyrol, $\begin{array}{l} C_6H_4NH_2HCl \\ \vdots \\ CH \\ \vdots \\ CHCl \end{array}$.

Trägt man das Nitrochlorstyrol nach und nach in schwach erwärmte, rauchende Salzsäure, worin sich ein kleiner Ueberschuss von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 185.

[2]) Vergl. Jutz, Inaugural-Dissertation, Zürich, München 1882.

Zinn befindet, so löst es sich allmählich auf. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendigt. Man verdünnt mit Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff.

Aus dem eingeengten Filtrat des Schwefelzinns scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Orthoamidochlorstyrol in glänzenden, fast farblosen oder schwach grau gefärbten Nadeln aus, die bald büschelförmig verwachsen, bald auch einzeln ausgebildet sind.

In Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf, während es in starker Salzsäure schwerer löslich ist; in Aether ist es unlöslich. Es besitzt einen schwachen Geruch, der an den des freien Amidochlorstyrols erinnert. Beim Erhitzen im Proberöhrchen schmilzt es unter theilweiser Zersetzung und Bildung eines weissen Sublimats, das aus Nädelchen besteht.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2336 g Substanz gaben 0.1092 g Wasser und 0.4344 g Kohlensäure.

II. 0.2248 g Substanz gaben 15.3 ccm Stickstoff bei 17° und 712 mm Druck.

III. 0.1631 g Substanz gaben 0.1155 g Chlorsilber und 0.0072 g Silber.

	Ber. für $C_8H_8ClNHCl$	Gefunden
C	50.52	50.71 pCt.
H	4.73	5.17 »
N	7.36	7.42 »
Cl (als HCl)	18.68	18.95 »

Wird die wässerige Lösung des Orthoamidochlorstyrolchlorhydrats mit Kalilauge oder einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, so scheidet sich die freie Amidoverbindung zunächst als farbloses Oel ab, das nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren nach einigem Stehen zu fast ganz weissen Prismen erstarrt, die meist concentrisch verwachsen sind. Das Amidochlorstyrol löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Die Dämpfe desselben färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv gelb.

Indol, $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ CH{=}CH \end{matrix}$.

Wird *Orthoamidochlorstyrol mit etwas mehr als der theoretisch* nothwendigen Menge von Natriumalkoholat 3—4 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, so scheidet sich Chlornatrium aus, und nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre giebt sich die Anwesenheit des Indols schon durch den äusserst charakteristischen Geruch kund. Man er-

hält die intensive Rothfärbung eines mit Chlorwasserstoff getränkten Fichtenspans und die bekannte Reaktion mit rauchender Salpetersäure. Beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein schwach gefärbtes Oel ab, das nicht erstarrt, wahrscheinlich weil sich nebenbei eine geringe Menge von Amidophenylacetylen [1]) bildet. Es wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt, letzterer abdestillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure zur Bildung der Chlorhydrate von Amidophenylacetylen und etwa unverändertem Amidochlorstyrol mit Wasserdampf destillirt.

Das milchige Destillat erstarrt schon theilweise im Kühlrohr zu weissen, benzoësäureähnlichen Blättchen. Bei längerem Stehen desselben scheidet sich das Indol zum grössten Theile ab, während die letzten Reste desselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden können. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es vollständig rein und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Indigo oder Eiweiss dargestellten überein und giebt wie dieses mit Pikrinsäure eine in schönen rothen Nädelchen krystallisirende Verbindung. Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Resultate:

I. 0.2153 g Substanz gaben 0.1222 g Wasser und 0.65 g Kohlensäure.

II. 0.2181 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 15° und 710 mm Druck.

	Ber. für C_8H_7N	Gefunden
C	82.05	82.33 pCt.
H	5.98	6.26 »
N	11.96	12.11 »

München, den 23. April. Laboratorium der techn. Hochschule.

---

269. Georg Kumpf: Ueber das Nitrirungsprodukt von Benzylchlorid und die isomeren Nitrobenzyljodide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie Beilstein und Geitner [2]) zeigten, bildet sich beim Nitriren von Benzylchlorid festes Paranitrobenzylchlorid neben einem Oel, aus dem sich bei längerem Stehen, namentlich in der Kälte, noch weiteres festes Chlorid abscheidet. Oxydation des öligen Produktes mit Chromsäure ergab ein Gemenge mehrerer Säuren, unter ihnen *o*-Nitrobenzoësäure. Mit dem Nachweis derselben ist wohl auch der für die Bil-

---

[1]) Vergl. Baeyer und Landsberg, diese Berichte XV, 60.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 139, 337.

dung von *o*-Nitrobenzylchlorid erbracht, allein dasselbe in reinem Zustande aus dem Nitrirungsprodukt darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen.

Bei wiederholtem Nitriren von Benzylchlorid beobachtete ich, dass das nachträglich aus dem Oel sich abscheidende Chlorid theilweise ganz andere Krystallform besitzt als die Paraverbindung; neben Nadeln fanden sich nämlich Nester von dicken, rhombischen Krystallen vor. Nach dem Absaugen und möglichst gutem Abpressen des Oeles zwischen Filtrirpapier wurde die gesammte Krystallmasse aus Alkohol krystallisirt und die wieder sich vorfindenden Rhomben von den sie umgebenden Nadeln mit der Pincette getrennt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens, das allerdings durch die Einwirkung der Chloriddämpfe auf die Schleimhäute der Augen etwas beschwerlich wird, erhält man die reine Verbindung in grossen rhombischen Krystallen, die aus kleineren zusammengesetzt sind, ganz wie man es auch bei Kalkspath beobachtet; die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 20.55 pCt., die Formel $C_6H_4NO_2CH_2Cl$ verlangt 20.69 pCt. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, geht das Chlorid quantitativ in *o*-Nitrobenzoësäure über, die leicht als solche durch Krystallform, den süssen Geschmack und den Schmelzpunkt 147° zu erkennen war. Dadurch ist auch die Zugehörigkeit dieses isomeren Nitrobenzylchlorids zur *o*-Reihe erwiesen. Es stimmt ausserdem mit dem von Gabriel aus dem *o*-Nitrobenzylalkohol dargestellten Chlorid in seinen Eigenschaften überein.

Auf dieselbe Weise wie aus dem öligen Produkte lässt sich aus der Mutterlauge von Paranitrobenzylchlorid, die beim Eindampfen ebenfalls ein Oel hinterlässt, noch mehr *o*-Nitrobenzylchlorid gewinnen, so dass die Ausbeute im Ganzen 12—15 pCt. beträgt. Immerhin bleibt aber noch eine geringe Menge davon im Oel zurück.

Aus dem *o*-Nitrobenzylchlorid stellte ich durch Kochen mit Jodkalium und Alkohol am Rückflusskühler das *o*-Nitrobenzyljodid dar. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Blättchen, deren Ecken etwas stumpfer sind, als beim Chlorid, und schmilzt bei 75°. Bei der Jodbestimmung erhielt ich aus 0.3815 g Substanz 0.3387 g AgJ, entsprechend 0.1830 g oder 47,97 pCt. Jod. Die Theorie verlangt 48.2 pCt. Jod.

Paranitrobenzyljodid, ebenso gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in langen, beinahe farblosen, viereckigen Nadeln. Schmelzpunkt 127°. Seine Dämpfe reizen, wie die der *o*-Verbindung, lebhaft zu Thränen. Die Analyse ergab aus 0.4952 g Jodid 0.4430 g AgJ = 0.2392 g = 48.3 pCt. Jod.

Ueber weitere *o*-Nitrobenzylderivate hoffe ich in Bälde mehr berichten zu können.

270. Georg Kumpf: Ueber Nitrophenyl-, Benzyl- und Nitrophenyl-*p*-Nitrobenzyläther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Beim Nitriren des Phenylbenzyläthers mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht erhielt Fikentscher[1]) neben einer krümlichen Masse ein in Nadeln krystallisirendes Trinitroprodukt, das sich mit alkoholischem Ammon in *α*-Dinitranilin und *p*-Nitrobenzylalkohol umsetzte, demgemäss als *α*-Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther aufzufassen war. Mehr oder weniger substituirte Aether gewann er nicht durch Nitriren.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer unternahm ich die übrigen nitrirten Phenylbenzyläther so darzustellen, dass ich die einzelnen Componenten nitrirt auf geeignete Weise zusammenbrachte, und zu untersuchen, welche Produkte beim Nitriren der weniger substituirten Aether entstehen.

Da zu Beginn der Arbeit von den drei möglichen Nitrobenzylchloriden nur die Paraverbindung auf leichtere Art zu gewinnen war, so nahm ich neben den Benzyläthern nur auf die Aether dieser Reihe Rücksicht; die Aether der Mononitrophenole wurden aus den Kalisalzen und Benzylchlorid, resp. *p*-Nitrobenzylchlorid erhalten durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbad bei Gegenwart von Alkohol, Abdestilliren desselben nach beendigter Reaktion, Auswaschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig. Die Aether der Dinitrophenole und der Pikrinsäure gewann ich, da die Kalisalze derselben ohne Einwirkung auf die Chloride blieben, aus den Silbersalzen und den Jodiden, und zwar fand ich als beste Darstellungsmethode trockenes Zusammenreiben des Ausgangsmaterials. Bei Anwendung von Benzyljodid wurde sehr viel Wärme frei, die sich leicht bis zur Zersetzung des Jodids steigerte, während bei *p*-Nitrobenzyljodid die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden musste. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Eisessig oder Benzol ausgezogen.

Nach diesen Methoden wurden folgende Aether gewonnen, die ich nach den Alkoholradikalen in zwei Klassen theilte:

I. Benzyläther.

Paranitrophenylbenzyläther, $C_6H_4 <^{OCH_2C_6H_5\,(1)}_{NO_2\,(4)}$, stellt farblose Prismen aus Alkohol dar vom Schmelzpunkt 106°. Unter Abkühlen

[1]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.

mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht nitrirt, wurde eine krümliche Masse erhalten, aus der durch fraktionirte Krystallisation die *p*-Nitrobenzyläther von *p*-Nitrophenol und *α*-Dinitrophenol isolirt werden konnten. Nebenbei erhielt ich noch eine kleine Menge von Nadeln mit dem Schmelzpunkt 168°, die jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte. Beim Amidiren wurden leicht zersetzbare, an der Luft sich bald schwarz färbende Salze gewonnen, deren freie Basis sich noch unbeständiger erwies. Durch alkoholische Kalilauge wird der Aether beim Kochen nur schwer angegriffen und nicht verseift.

o-Nitrophenylbenzyläther, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_2C_6H_5\ (1) \\ NO_2\ (2) \end{cases}$, scheidet sich beim Verdunsten alkoholischer und ätherischer Lösungen als schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden, spröden Krystallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 29°. Nitriren ergab ein Gemenge verschiedener Aether, aus dem der *α*-Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther erhalten wurde. Kochende alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in ein braunes Harz.

α-Dinitrophenylbenzyläther, $\begin{matrix} NO_2\ (2) \\ NO_2\ (4) \end{matrix} \Rangle C_6H_3 - OCH_2C_6H_5\ (1)$, krystallisirt aus Eisessig in beinahe farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. Aus dem amorphen Nitrirungsprodukt wurde *α*-Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther gewonnen. Alkoholische Kalilauge verseift den Aether beim Kochen zu *α*-Dinitrophenolkalium und Benzylalkohol; alkoholisches Ammon führt ihn schon in der Kälte, schneller bei Wasserbadwärme in Benzylalkohol und *α*-Dinitranilin vom Schmelzpunkt 182° über.

β-Dinitrophenylbenzyläther, $\begin{matrix} NO_2\ (2) \\ NO_2\ (6) \end{matrix} \Rangle C_6H_3 - OCH_2C_6H_5\ (1)$, bildet farblose Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt 76°. Durch Nitriren wurde der *β*-Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther wieder neben amorphem Pulver erhalten. Analog dem *α*-Dinitrophenyläther wird er durch alkoholisches Kali verseift und durch alkoholisches Ammon in *β*-Dinitranilin und Benzylalkohol zerlegt.

Pikrinsäurebenzyläther, $(NO_2)_3C_6H_2 - OCH_2C_6H_5$. Gelblich gefärbte, zu Büscheln vereigte Prismen aus Benzol. Schmelzp. 149°. Durch alkoholisches Kali wird er verseift. Alkoholisches Ammon zersetzt ihn schon in der Kälte leicht in Trinitranilin und Benzylalkohol. Kochender Eisessig scheidet Pikrinsäure ab unter Bildung von Benzylacetat.

II. Paranitrobenzyläther.

Phenyl-*p*-nitrobenzyläther, $C_6H_5OCH_2(1)C_6H_4 - NO_2(4)$, krystallisirt in farblosen, durchscheinenden Blättchen aus Alkohol. Schmp.

91°. Beim Amidiren liefert er leicht zersetzbare Produkte. Nitrirt geht er beinahe quantitativ in α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther über.

Paranitrophenyl-p-nitrobenzyläther,

$$NO_2(4)\text{---}C_6H_4\text{---}(1)OCH_2C_6H_4\text{---}NO_2\ (4),$$

bildet aus Eisessig farblose Nadeln, die in der Mutterlauge lebhaft irisiren und bei 183° schmelzen. Er geht beim Nitriren in α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther über.

Orthonitrophenyl-p-nitrobenzyläther,

$$NO_2(2)\text{---}C_6H_4(1)OCH_2C_6H_4\text{---}NO_2\ (4),$$

kleine, farblose Nadeln aus Eisessig, die in der Mutterlauge ebenfalls irisiren. Schmelzp. 129°. Durch Nitriren wurde nur der α-Dinitrophenyläther gebildet, nicht, wie zu erwarten war, auch die β-Verbindung.

α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther,

$$\begin{matrix}(2)\ NO_2\\(4)\ NO_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3\text{---}\underset{(1)}{O}\text{---}CH_2C_6H_4\text{---}NO_2\ (4),$$

stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Fikentscher beschriebenen überein. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher liegend, nämlich bei 201°.

β-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther,

$$\begin{matrix}NO_2\ (2)\\NO_2\ (6)\end{matrix}\!\!>C_6H_3\text{---}\underset{(1)}{O}\text{---}CH_2C_6H_4\text{---}NO_2\ (4).$$

Lange, faserige, farblose Nadeln aus Benzol. Schmp. 137°. Alkoholisches Ammon zerlegt ihn in β-Dinitranilin und p-Nitrobenzylalkohol.

Pikrinsäure-p-nitrobenzyläther,

$$(NO_2)_3C_6H_2\text{---}\underset{(1)}{O}\text{---}CH_2C_6H_4\text{---}NO_2\ (4),$$

krystallisirt aus verdünnten, benzolischen Lösungen in Rhomben, aus concentrirten in langen, sehr dünnen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden Nadeln. Schmelz. 108°. Alkoholisches Ammon zerlegt ihn schon in der Kälte in Trinitanilin und p-Nitrobenzylalkohol. Gegen Eisessig zeigt er sich beständiger als der Benzyläther.

Die Paranitrobenzyläther theilen noch die Eigenschaft, durch kochende, alkoholische Kalilauge, wahrscheinlich unter Bildung von Azokörpern, zersetzt zu werden, nur bei dem Pikrinsäureäther gelang es, zugleich eine Verseifung durch Isoliren des Kalisalzes nachzuweisen.

Die Mononitrophenoläther beider Reihen werden durch alkoholisches Ammon im zugeschmolzenen Rohr bis zu 160° nicht angegriffen; höher erhitzt, liefern sie harzige Produkte. Was die Löslichkeit der beschriebenen Verbindungen in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig anbetrifft, so ist zu erwähnen, dass sie im Allgemeinen mit zunehmender Substitution abnimmt. Die einfach nitrirten Aether sind ziemlich leicht

löslich in Benzol und Eisessig, etwas weniger in Alkohol und Aether, die mehr substituirten dagegen sind in letzteren Lösungsmitteln so gut als unlöslich.

Gegen alkoholische Kalilauge verhalten sich die substituirten Benzyl- und *p*-Nitrobenzyläther wie die entsprechenden Anisole und Phenetole. Die einfach substituirten Derivate werden nicht verseift, charakterisiren sich also als Alkohol- oder Phenoläther, die zwei- und dreifach substituirten Derivate verhalten sich dagegen ganz wie Ester.

Wie noch aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, geben die *p*-Nitrobenzyläther beim Nitriren einheitliche Produkte, und zwar immer den *α*-Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther, während die Benzyläther nicht krystallisirende, krümliche Massen liefern. Letztere dürften wohl ein Gemenge isomerer Nitrobenzyläther sein, wie sich auch die Nadeln mit dem Schmelzpunkt 168°, die ich aus dem *p*-Nitrophenylbenzyläther durch Nitriren erhielt, als eine isomere Verbindung, vielleicht als *α*-Dinitrophenyl-*o*-Nitrobenzyläther, erweisen dürften.

Ich werde versuchen, mehr davon zu isoliren, und hoffe alsdann, Näheres darüber mittheilen zu können.

---

271. R. Anschütz: Ueber die Verwendung entwässerter Oxalsäure als Condensationsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. April.)

Die krystallisirte Oxalsäure verliert bei längerem Verweilen im Exsiccator oder beim Erhitzen auf 100° ihre zwei Moleküle Krystallwasser, die entwässerte Oxalsäure zieht an feuchter Luft begierig Wasser an. Bei der Oxalätherbildung nach Löwig wirkt die entwässerte Oxalsäure Wasser entziehend. Es fragte sich, ob die entwässerte Oxalsäure auch bei Condensationsreaktionen als Wasser entziehendes Reagens dienen konnte und bei welcher Temperatur die Wasser entziehende Wirkung der Oxalsäure zur Geltung kam.

1. Benzaldehyd, Dimethylanilin und entwässerte Oxalsäure.

Erhitzt man in einem dickwandigen Reagensrohr, welches sich in einem Paraffinbad befindet, eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11.5 g Dimethylanilin zwei Stunden auf 110° (Temperatur des Bades), so findet keine Veränderung statt. Setzt man dagegen 7.5 g entwässerte, gepulverte Oxalsäure zu und erhitzt die gleiche Zeit auf dieselbe Tem-

peratur unter beständigem Umrühren, so entsteht fast quantitativ Leukomalachitgrün.

2. Benzaldehyd, Diphenylamin und entwässerte Oxalsäure.

Es wurde in derselben Art wie vorher verfahren mit Anwendung von 6 g Diphenylamin, 3 g Benzaldehyd und 3 g entwässerter Oxalsäure. Die Temperatur des Paraffinbades stieg nicht über 105°. Das Erhitzen dauerte $1^1/_2$ Stunde. Nach dem Erkalten wurde das hellgelbe, poröse Schmelzprodukt mit Wasserdampf behandelt, erst mit Wasser, dann mit Ammoniak ausgekocht und schliesslich in Benzol gelöst. Aus der Benzollösung fällt trockenes Salzsäuregas ein anfangs weisses, an der Luft sich grün färbendes Pulver, das salzsaure Salz des entstandenen Condensationsproduktes.

3. Benzaldehyd, Benzyldiphenylamin und entwässerte Oxalsäure.

Diese Substanzen liefern wie das Diphenylamin selbst, in quantitativer Ausbeute ein noch nicht näher untersuchtes Condensationsprodukt, das keine basischen Eigenschaften mehr zu haben scheint.

4. Phtalsäureanhydrid, Resorcin und Oxalsäure.

7 g Resorcin, 5 g Phtalsäureanhydrid und 3.5 g Oxalsäure gaben nach 10stündigem Erhitzen auf 110—117° 2.3 g Fluorescein.

Aus diesen Versuchsresultaten folgt, dass die entwässerte Oxalsäure bei einer Temperatur Wasser entziehend wirkt, bei der sie für sich erhitzt, ihr Krystallwasser vollkommen verliert. Natürlich kann das in Folge der Condensation abgespaltene Wasser bei der Condensationstemperatur nicht mit der Oxalsäure verbunden bleiben, es entweicht, und bei den beiden ersten Reaktionen, bei welchen die Condensation relativ rasch verläuft, sieht man bald nach Zusatz der Oxalsäure Wassertröpfchen im kälteren Theile der Röhre auftreten. Nach Beendigung der Reaktion kann die verwendete Oxalsäure quantitativ wiedergewonnen werden.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

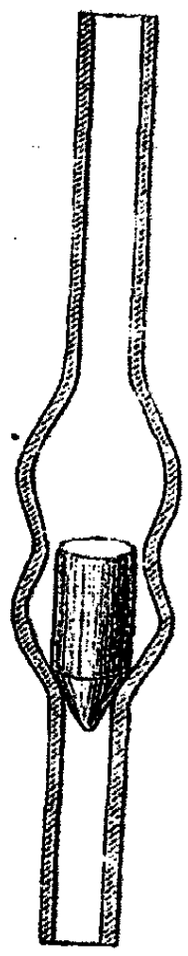
Bei einigen der beschriebenen Versuchen bin ich Herrn Gibbons für seine eifrige und ausdauernde Hilfe zu bestem Dank verpflichtet.

Bonn, den 19. April.

272. C. Söllscher: Zur Verhütung eines Uebelstandes an der gewöhnlichen Spritzflasche.

(Eingegangen am 27. April.)

Jeder Analytiker hat sicherlich die unangenehme Erfahrung gemacht, dass beim ersten Anblasen unserer gewöhnlichen Spritzflaschen der Wasserstrahl mit grosser Heftigkeit austritt und manchmal Veranlassung zum Verspritzen und Wegschleudern der zu analysirenden Flüssigkeiten oder Niederschläge giebt.



Die Ursache dieses Spritzens liegt offen; die durch die eingepresste Luft mit einer gewissen Geschwindigkeit aufgetriebene Wassersäule erleidet erstens bei der Biegung und später bei der verengten Ausflussmündung eine Hemmung; die lebendige Kraft der in Bewegung befindlichen Wassermasse wird also den ersten durch die Spitze austretenden Wasserpartikeln eine um so grössere Kraft und Geschwindigkeit verleihen. Wenn man aufhört zu blasen, sinkt die Wassersäule wieder zurück, und beim weiteren Anblasen wiederholt sich das Spiel von Neuem.

Diese Unannehmlichkeit lässt sich aber durch folgende Einrichtung leicht beseitigen. Von der in Wasser eintauchenden Röhre wird ein Stück abgeschnitten und statt derselben durch Anblasen oder mittelst Gummischlauch eine Ventilröhre befestigt, wie nebenstehende Skizze in natürlicher Grösse zeigt. In den konischen Theil der Röhre ist ein Stück Glasstab luftdicht eingeschliffen. Beim Blasen wird durch den Wasserstrahl das Ventil gehoben; hört man mit dem Blasen auf, so kann aber das Wasser nicht mehr zurückfliessen, die ganze Röhre bis zur Ausflussmündung ist mit Wasser gefüllt, und der Wasserstrahl tritt beim wiederholten Blasen ruhig und ohne Stoss hinaus.

Dies Ventil kann man, wenn man einige Geschicklichkeit im Glasblasen besitzt, sich selbst herstellen, im anderen Falle von jedem Glasblaser für wenig Geld anfertigen lassen.

273. W. Will und O. Jung: Zur Kenntniss des Daphnetins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXIX.)

(Vorgetragen am 28. April von Hrn. W. Will.)

Aus dem alkoholischen Extrakte der Rinde des Seidelbasts (Daphne Mezereum) haben Gmelin und Baer[1]) einen krystallisirten Körper isolirt, welchen sie als identisch mit einer von Vauquelin[2]) 1812 in der Rinde von Daphne alpina aufgefundenen Substanz erkannten und welchem sie den Namen Daphnin gaben. Im Jahre 1860 hat C. Zwenger[3]) dieses Daphnin in grösserer Menge dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Er beschreibt ausführlich die von ihm angewandte, im Wesentlichen auch heute noch befolgte Methode zur Gewinnung dieser Substanz, wozu nur die frische, aus der ersten Blüthezeit (Anfang März) stammende Rinde des Seidelbasts verwendet werden soll, zeigt, dass das Daphnin, entgegen der Ansicht von Gmelin und Baer, deutlich saure Reaktion hat und besonders, dass dasselbe durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker und einen neuen krystallisirten Körper, das Daphnetin, gespalten wird. Dieselbe Zersetzung wird auch durch Emulsin, sowie, wenn auch weniger vollständig, durch Hefe hervorgerufen. Das Daphnin gehört sonach zu den als Glykoside bezeichneten Verbindungen. Zwenger hat das Daphnetin und eine Bleiverbindung desselben analysirt und daraus die Zusammensetzung $C_{38}H_{14}O_{18}$ berechnet.

1864 hat dann Rochleder[4]) im Anschluss an seine Untersuchung der krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie darauf aufmerksam gemacht, dass das Aesculetin, das Spaltungsprodukt des Aesculins, des Glykosids aus der Kastanienrinde und das wasserfreie, bei 220° getrocknete Daphnetin gleiche Zusammensetzung haben. Das bei 100° getrocknete Daphnetin ist nach seinen und Zwenger's Analysen wie das Aesculetinhydrat zusammengesetzt und beide Körper verhalten sich in chemischer Beziehung ganz gleich, abgesehen davon, dass die alkalischen Lösungen des Daphnetins nicht wie diejenigen des Aesculetinhydrats fluoresciren und dass das erstere nach dem Kochen mit schwefligsauren Alkalien auf Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff keine blaue Färbung zeigt.

---

[1]) Schweiger's Journ. f. Chem. u. Phys. 35, 1.
[2]) Annales de chim. Bd. 84, p. 173,
[3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 1.
[4]) Wien. Akad. Ber. 48, p. 236.

Er betrachtet hiernach beide Körper als isomer oder polymer und drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{36}H_{13}O_{17} = 2(C_{18}H_6O_8) + HO$ aus.

Man hat sich dann später vielfach bemüht, die Constitution des Aesculetins aufzuklären [1]).

Hlasiwetz und Grabowski [2]) haben zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass das Aesculetin eine der des Cumarins und Umbelliferons analoge Zusammensetzung habe und diese Ansicht ist dann durch neuere Arbeiten bestätigt worden, insofern nachgewiesen worden ist, dass das Aesculetin ein Dioxycumarin ist, dem wahrscheinlich ein Phloroglucinrest zu Grunde liegt.

Inzwischen hat H. Stünkel [3]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Hypothese, auch das Daphnetin sei ein Dioxycumarin, experimentell zu prüfen. Er hat eine Monoacetyl-, eine Monobenzoylverbindung und ein Tetrabromacetylprodukt dargestellt, Verbindungen, deren Existenz zwar nicht gegen die erwähnte Hypothese sprach, aber auch keineswegs als für dieselbe sprechend aufgefasst werden konnte.

Das chemisch gleiche Verhalten des Aesculetins und Daphnetins jedoch, der deutlich cumarinartige Geruch, welchen schon Zwenger bei dem Erhitzen beider Verbindungen wahrnahm, gaben der Ansicht einer Verwandtschaft auch des letzteren mit dem Cumarin, nachdem das Aesculetin als Cumarinderivat erkannt war, neue Nahrung, und wir haben deshalb die Untersuchung dieser Substanz von diesem Gesichtspunkt aus mittelst der für den Abbau des Aesculetins brauchbar gefundenen Methoden nochmals in Angriff genommen.

Die Darstellung einer etwas grösseren Menge von Daphnetin ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit. Wir haben die zu unseren Versuchen nöthige Menge zum Theil selbst aus dem alkoholischen Extrakt der Seidelbastrinde nach dem von Stünkel modificirten Zwenger'schen Verfahren gewonnen, zum Theil erhielten wir dasselbe aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Die Ausbeute war nach unseren eigenen Versuchen, sowie nach Mittheilungen von E. Merck aus dem in dieser Fabrik verarbeiteten Material eine nur geringe. Um 30 g Daphnetin zu gewinnen, müssen etwa 20 kg Extrakt in Anwendung gebracht werden.

---

[1]) H. Schiff, diese Berichte III, 366; IV, 472. — C. Liebermann und R. Knietsch, diese Berichte XIII, 1590. — C. Liebermann und H. Mastbaum, diese Berichte XIV, 475.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 139, 99. — Tiemann und Will, diese Berichte XIV, 2072. — W. Will, diese Berichte XVI, 2106.

[3]) H. Stünkel, diese Berichte XII. 109.

Die Eigenschaften des Daphnetins fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Zwenger und Stünkel.

Die Analyse des bei 220° getrockneten Präparates ergab:

	Berechnet für $C_9H_6O_4$		Gefunden
C_9	108	60.67	60.86 pCt.
H_6	6	3.37	3.98 »
O_4	64	35.96	— »
	178	100.00.	

Wenn die Ansicht, das Daphnetin sei gleichwie das Aesculetin ein Dioxycumarin, richtig war, so war zu erwarten, dass bei der Behandlung mit Jodäthyl und Kaliumhydrat zunächst der Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch Aethyl substituirt würde. Es musste also zuerst eine Mono-, dann eine Diadethylverbindung erhalten werden, von welchen die erstere, als noch eine freie Hydroxylgruppe enthaltend, noch löslich in verdünnten, wässrigen Alkalien, die Diäthylverbindung eine neutrale Substanz von ähnlichen Eigenschaften wie das Cumarin sein musste. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Aethylirung des Daphnetins.

6 g Daphnetin werden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 4 g Kaliumhydrat und 9 g Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion am Rückflusskühler erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wird dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Alkohol befreit, wobei sich ein dunkel gefärbtes Oel ausscheidet, das dann nach Zusatz von einigen Tropfen Alkali mit Aether ausgeschüttelt wird.

Der Aether nimmt das neutrale Produkt auf und in der wässrigen Lösung bleibt das

Monoäthyldaphnetin, $C_9H_5O_3(OC_2H_5)$.

Zur Reinigung dieses Körpers verfährt man am zweckmässigsten so, dass man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung so lange mit ganz geringen Mengen von Alkali behandelt, bis einige Tropfen dieser Lösung beim Verdunsten einen nur noch wenig gefärbten Rückstand lassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein rasch erstarrendes Oel zurück, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 155° schmelzen und deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	64.08	64.08 pCt.
H_{10}	10	4.86	5.09 »
O_4	64	31.06	— »
	206	100.00.	

Die Substanz löst sich leicht in wässrigen Alkalien, sowie in Alkohol, Aether und Benzol; sie ist schwer löslich in heissem, nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser; ihre Lösungen zeigen eine nur ganz schwache Fluorescenz.

Diäthyldaphnetin, $C_9H_4O_2(OC_2H_5)_2$.

Die neutrale Verbindung, welche sich bei der Ausschüttelung des Reaktionsprodukts in Aether gelöst hatte, bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als farblose Krystallmasse zurück. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein in bei 72° schmelzenden Nadeln, deren Analyse Zahlen giebt, welche mit den für ein Diäthyldaphnetin berechneten übereinstimmen:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	66.67	66.98 pCt.
H_{14}	14	5.98	6.39 »
O_4	64	27.35	— »
	234	100.00.	

Der Körper gleicht in seinem Verhalten sehr dem Diäthylässculetin.

Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung, und durch Zusatz von Wasser wird er unverändert wieder ausgefällt.

Verdünnte, wässrige Lösungen von Kaliumhydrat lösen das Diäthyldaphnetin in der Kälte nicht, wohl aber nach längerem Erhitzen unter Auftreten einer gelben Färbung. Versetzt man eine solche Lösung mit Säuren, so scheidet sich daraus wieder unverändertes Diäthyldaphnetin ab, ein Verhalten, das ganz analog dem des Cumarins ist. Es lag nahe, zu studiren, ob sich auch in anderer Beziehung Analogien in den Reaktionen beider Verbindungen auffinden liessen.

Sehr eingehend ist das Verhalten des Cumarins, sowie des Methylumbelliferons und Diäthyläsculetins gegen Brom studirt[1]). Die folgenden Versuche zeigen, dass die dabei beobachteten Aehnlichkeiten sich in gleicher Weise bei der Bromirung des Diäthyldaphnetins ergeben.

Bromirung des Diäthyldaphnetins.

Monobromdiäthyldaphnetin.

Diäthyldaphnetin löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff. Wird zu einer solchen Lösung eine Lösung von Brom in Schwefelkohlen-

[1]) Perkin, Ann. d. Chem. 157, p. 117; Zeitschr. f. Chem. 1871, p. 178. — Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, p. 139. — W. Will, diese Berichte XVI, 2106.

stoff (auf 3 Gewichtstheile Diäthyldaphnetin 2 Gewichtstheile Brom) zugesetzt und die Mischung einige Stunden der Ruhe überlassen, so scheidet sich unter Bromwasserstoffentwicklung eine sehr schön krystallisirte Substanz aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, faserigen Krystallen vom Schmelzpunkt 115° erhalten wird.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$		Gefunden
C_{13}	156	49.85	49.56 pCt.
H_{13}	13	4.15	4.19 »
O_4	64	20.44	— »
Br	80	25.57	25.04 »
	313	100.00.	

An Stelle eines Wasserstoffatoms, das als Bromwasserstoff weggegangen ist, ist hiernach 1 Bromatom getreten. Dieses Monobromdiäthyldaphnetin ist schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Verdünnte wässrige Natronlauge löst dasselbe nicht, aber wie das Diäthyldaphnetin löst es sich darin allmählich beim Erhitzen, und es entsteht dabei unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung eine neue Säure. Zu ihrer Darstellung kocht man am besten die alkoholische Lösung des Bromprodukts mit frisch bereitetem alkoholischem Kali, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die Lösung dann mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure, welche wir Diäthyldaphnetilsäure nennen wollen, sofort in langen Krystallnadeln ausscheidet.

Diäthyldaphnetilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$.

Die reine Säure bildet asbestartige feine Krystalle, welche bei 154° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen liefern:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	62.40	62.32 pCt.
H_{14}	14	5.60	5.76 »
O_5	80	32.00	— »
	260	100.00.	

Wie die von Fittig und Ebert näher studirte Cumarilsäure und wie die analogen Verbindungen aus dem Umbelliferon [1]) und Aesculetin nimmt die Säure mit Natriumamalgam noch 2 Atome Wasserstoff auf,

[1]) Die Bromverbindungen des Umbelliferons sind von Hrn. Beck im hiesigen Laboratorium studirt worden, und werden wir darüber bald nähere Mittheilung machen können. W.

Hydrodaphnetilsäure liefernd. Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes entsteht ein nicht mehr in Alkali lösliches Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, dessen Geruch dem aus der Diäthoxycumarilsäure aus Aesculetin dargestellten Cumaron gleicht. Aus Mangel an Material konnte dasselbe nicht näher untersucht werden.

Wenn diese Versuche zu bestätigen schienen, dass das Daphnetin einen Cumarinkern enthalte, so lag es nahe zu untersuchen, ob sich nicht in gleicher Weise, wie dies mit dem Cumarin gelingt, auch im Diäthyldaphnetin die Lactonbindung auflösen lasse, um so zu Körpern zu kommen, deren Abbau vielleicht einen Einblick in die Natur des dem Daphnetin zu Grunde liegenden Phenols gestatten konnte.

Dampft man die Lösung, die man erhält, wenn man 1 Molekül Diäthyldaphnetin mit 2 Molekülen Natronhydrat in wässriger Lösung erwärmt, zur Trockne ein, so bleibt ein gelbes krystallinisches Natronsalz zurück, das sich leicht in Wasser, aber sehr schwer in concentrirten wässrigen Alkalien löst, und welches wahrscheinlich die Natronverbindung einer Diäthoxycumarinsäure ist.

4 g dieses Natronsalzes wurden mit 4,2 g Jodäthyl und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt dann nach dem Abdampfen des Alkohols mit Wasser und etwas Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es löst sich in dem Aether ein neutrales Oel, das ein Gemenge von etwas rückgebildetem Diäthyldaphnetin und dem Aethyläther der Triäthyldaphnetinsäure darstellt.

Es gelang nicht, diesen Aether rein zu erhalten, wohl aber ist es leicht, aus dem Gemenge beider Verbindungen zu der Triäthyldaphnetinsäure zu gelangen.

Triäthyldaphnetinsäure, $C_{15}H_{20}O_5$.

Zu ihrer Darstellung wird das vorbeschriebene neutrale Gemenge mit überschüssigem alkoholischem Kali so lange gekocht, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Der sich ausscheidende, krystallinische, weisse Niederschlag besteht im Wesentlichen aus der Triäthyldaphnetinsäure, die mit etwas Diäthyldaphnetin gemengt ist. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelingt leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol, da die Säure in kaltem Alkohol viel weniger löslich ist, als die Diäthylverbindung. Vollständiger noch erreicht man die Abscheidung, indem man das Gemenge mit kohlensaurem Natron oder in Wasser suspendirtem kohlensaurem Baryt behandelt, wobei in Wasser leicht lösliche Salze der Säure entstehen, während der neutrale Körper ungelöst bleibt.

Im reinen Zustande ist die Säure eine sehr schön krystallisirte Substanz, die in heissem Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff ist. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 193°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_5$		Gefunden
C_{15}	180	64.28	64.73 pCt.
H_{20}	20	7.15	7.40 »
O_5	80	28.57	— »
	280	100.00.	

Die Analyse stimmt also mit den für eine Triäthoxyzimmtsäure berechneten Zahlen. Sie ist nach derselben Reaktion entstanden wie die Triäthyläsculetinsäure aus Diäthyläskuletin oder Dimethylumbellsäure aus Methylumbelliferon entsteht, und wie diese bei der Behandlung mit Natriumamalgam leicht in eine um 2 Wasserstoffatome reichere Säure übergehen, so entsteht auch beim längeren Stehenlassen der Lösung der Triäthyldaphnetinsäure in kohlensaurem Natron mit überschüssigem Natriumamalgam eine

Triäthoxyphenylpropionsäure (Hydrotriäthyldaphnetinsäure),

welche auf Zusatz von Salzsäure in farblosen Nadeln ausfällt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in bei 85° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Die merkwürdigen Isomerien, welche wir bei den aus dem Cumarin durch Behandeln mit Natronhydrat und Jodmethyl dargestellten wasserstoffärmeren Säuren finden und welche auch bei den analogen Säuren aus Methylumbelliferon und Diäthyläsculetin auftreten, sind bei den entsprechenden Daphnetinverbindungen nicht beobachtet worden. Die Existenz solcher Isomerien ist aber keineswegs ausgeschlossen, insofern diese Versuche mit nur sehr geringen Mengen von Substanz ausgeführt sind, und auch bei den Verbindungen, bei welchen die genannten Isomerien beobachtet wurden, die Isolirung der labileren Modification öfters keine leichte Aufgabe war.

Oxydation der Triäthyldaphnetinsäure.

Es war zu erwarten, dass diese Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Triäthoxybenzoësäure, also in eine mit der Triäthylgallussäure gleich zusammengesetzte Verbindung übergehen werde, und es liess sich hoffen, dieselbe mit dem Aethylderivat einer der bekannten Trioxybenzoësäuren identificiren zu können.

4 g der Triäthyldaphnetinsäure wurden in kohlensaurem Natron gelöst, auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und allmählich mit einer

kalten Lösung von 7.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Gegen Ende der Reaktion wird einmal aufgekocht und darauf von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt. Auf dem Filter bleibt neben dem Mangansuperoxyd ein neutraler Körper zurück, der durch Auskochen mit Alkohol in Lösung gebracht werden kann und beim Verdunsten des letzteren als farbloses Oel erhalten wird, das nach langem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt, welche einen

Triäthoxybenzaldehyd

darstellt. Er schmilzt bei 70°, wird leicht von sauren schwefligsauren Alkalien aufgenommen, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure, welche identisch ist mit dem Hauptprodukt der beschriebenen Oxydation, einer

Triäthoxybenzoësäure,

welche sich als Natronsalz in der vom Braunstein abfiltrirten Lösung befindet, und daraus durch Zusatz von Salzsäure sofort in bei 100.5° schmelzenden, langen, seideglänzenden Nadeln erhalten wird.

Die Säure ist nur wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie in der Kälte leicht auf und lässt sie auf Wasserzusatz wieder unverändert ausfallen. Mit Eisenchlorid versetzt, zeigen die neutralen Lösungen der Säure keine Färbung. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie fast unzersetzt. Die Analyse ergab die auf die Zusammensetzung einer Triäthoxybenzoësäure stimmenden Zahlen.

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	61.42	61.31 pCt.
H_{18}	18	7.09	7.36 »
O_5	80	31.49	— »
	254	100.00	

Die Säure liefert mit den meisten Metalloxyden in Wasser leicht lösliche Salze.

Die Metallverbindungen der Säuren von der Zusammensetzung der Gallussäure spalten unter geeigneten Bedingungen leicht Kohlensäure ab, indem das zu Grunde liegende Trioxybenzol entsteht. Dasselbe Verhalten zeigen die Salze der neuen Säure aus Daphnetin. Gewöhnlich bewirkt man die Abspaltung der Carboxylgruppe aus Benzoësäuren durch Destillation der Kalksalze mit überschüssigem Aetzkalk. In diesem Falle erwies es sich zweckmässig den Ueberschuss an Basis zu vermeiden, durch welchen offenbar bei der hohen Temperatur das triäthoxylirte Benzol einer weiteren Zersetzung unter-

liegt. Am glattesten vollzieht sich die Reaktion, wenn man das Silbersalz der Säure, das man durch Eindampfen äquivalenter Mengen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat auf ein kleines Volum, in silberglänzenden schuppigen Krystallen erhält, bei möglichst gelinder Temperatur im Kohlensäurestrom zersetzt.

Man bekommt ein schwach braun gefärbtes, empyreumatisch riechendes Destillat, das bald zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Löst man dieselbe in wenig Alkohol und fällt die kaltgehaltene Lösung mit viel Wasser, so erhält man lange farblose Krystalle, welche bei 39° schmelzen und mit dem

Triäthyläther der Pyrogallussäure

identisch sind.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	68.57	68.40 pCt.
H_{18}	18	8.57	8.79 »
O_3	48	22.86	— »
	210	100.00	

Wie die Zusammensetzung, so stimmen auch alle Eigenschaften mit denen des von Hofmann aus Pyrogallussäure mit äthylschwefelsaurem Kali dargestellten Triäthyläther des Pyrogallols, welchen wir daneben zu studiren Gelegenheit hatten.

Hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse und der Krystallform, ist kein Unterschied wahrzunehmen. Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus beiden ein schön krystallisirter bei 95° schmelzender Körper, wahrscheinlich eine Nitroverbindung, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. An der Identität beider Substanzen ist darnach nicht mehr zu zweifeln.

Das dem Daphnetin zu Grunde liegende Trioxybenzol ist also die Pyrogallussäure und durch die vorstehende Untersuchung ist gezeigt, dass das Daphnetin in derselben Beziehung zu der Pyrogallussäure steht, wie das Cumarin zu dem Phenol, das Umbelliferon zu dem Resorcin und das Aesculetin aller Wahrscheinlichkeit nach zu dem Phloroglucin. Die Isomerie der beiden Dioxycumarine, des Aesculetins und Daphnetins beruht darauf, dass sie sich von zwei isomeren Trioxybenzolen in gleicher Weise ableiten.

Die drei den heute herrschenden Theorien nach allein möglichen Trioxybenzole sind bekannt, und auch über die Reihenfolge, in welcher in jedem derselben die Wasserstoffatome im Benzol durch die drei Wasserreste ersetzt sind, hat man einige Anhaltspunkte.

Das Phloroglucin betrachtet man als das symmetrisch substituirte Trioxybenzol, eine Hypothese, welche sich stützt auf Versuche von

Hlasiwetz und Habermann, nach welchen Phloroglucin unter der Einwirkung des Chlors in Dichloressigsäure zerfällt, sowie auf die Bildung des Phloroglucins aus Resorcin beim Schmelzen mit Natronhydrat.

Durch Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat haben L. Barth und J. Schreder vor Kurzem das Oxyhydrochinon dargestellt, welchem nach seiner Bildungsweise von diesen Forschern die Constitution $C_6H_3\overset{1}{O}H, \overset{2}{O}H, \overset{4}{O}H$ zugeschrieben wird.

In der Pyrogallussäure müssen hiernach die Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung angenommen werden, eine Hypothese, welche nach unseren heutigen Anschauungen die Existenz von nur zwei Monocarboxylsubstitutionsderivaten voraussehen lässt.

Man kennt in der That nur zwei Monocarbonsäuren der Pyrogallussäure, die Gallussäure und die von Senhofer und Brunner aus Pyrogallussäure dargestellte Pyrogallocarbonsäure.

Es war zu erwarten, dass die aus Daphnetin gewonnene Triäthylgallussäure mit der Triäthylverbindung einer dieser beiden Säuren identisch sei. Wie in der Methylcumarsäure und der Dimethylumbellsäure wäre auch in dieser Säure die Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe anzunehmen, es wäre ihr die Constitution $C_6H_2\overset{1}{C}OOH, \overset{2}{O}H, \overset{3}{O}H, \overset{4}{O}H$ zuzuschreiben.

Wir haben die Triäthylgallussäure und die Triäthylpyrogallocarbonsäure mit der aus Daphnetin gewonnenen Säure verglichen. Die triäthylirte Gallussäure ist eine bei 112° schmelzende Säure, die ein in Wasser sehr leicht lösliches Barytsalz bildet. Die triäthylirte Pyrogallocarbonsäure, welche Hr. Albrecht im hiesigen Laboratorium dargestellt hat und deren ausführlichere Untersuchung nächstens mitgetheilt werden wird, schmilzt genau bei 100.5°, liefert ein in kaltem Wasser viel schwerer lösliches Barytsalz und gleicht in jeder Beziehung der aus Daphnetin dargestellten Säure.

Daraus folgt, dass in der Pyrogallocarbonsäure, welche auch gleich der Salicylsäure die intensiv violette Färbung mit Eisenchlorid giebt, die Carboxylgruppe in benachbarter Stellung zu einer der Hydroxylgruppen steht. In der Gallussäure aber kann dann die Carboxylgruppe zu keiner der Hydroxylgruppen in der Orthostellung stehen, ihr kommt die Constitution $C_6H_2\overset{1}{C}OOH \cdots \overset{3}{O}H \cdots \overset{4}{O}H \cdots \overset{5}{O}H$ zu. Dies steht ferner in Uebereinstimmung damit, dass die Gallussäure allerdings unter Anwendung der Kalischmelze, welche ja in dieser Hinsicht keine sicheren Schlüsse gestattet, aus Bromprotocatechussäure[1]) und Brom-α-resorcylsäure erhalten worden ist. Hiernach dürfte die Constitution

[1]) Senhofer und Barth, Ann. Chem. Pharm. 142, 247, 164, 113.

der beiden von der Pyrogallussäure sich ableitenden Monocarbonsäuren nicht mehr zweifelhaft sein.

Im Begriffe, diese Arbeit zum Druck einzuschicken, ersehen wir aus dem letzten Heft dieser Berichte, dass Hr. von Pechmann auf einem dem von uns eingeschlagenen, gerade entgegengesetzten Wege hinsichtlich der Constitution des Daphnetins zu ganz demselben Resultate gelangt ist.

Während wir durch systematischen Abbau des aus der Pflanze dargestellten Glykosids zuletzt zu dem Triäthyläther der Pyrogallussäure gekommen sind, ist es ihm gelungen, mittelst seiner schönen Methode zur Darstellung von Cumarinen das Daphnetin synthetisch aus Pyrogallol und Aepfelsäure darzustellen. Wir tragen kein Bedenken, unsere Arbeit in unveränderter Form zu veröffentlichen, da beide Untersuchungen unabhängig von einander und, wie wir glauben, gleichzeitig durchgeführt, sich in wünschenswerthester Weise ergänzen.

---

274. S. Przybytek: Ueber das zweite Anhydrid des Erythrits, $C_4H_6O_2$.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bekannten Oxyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ können als Anhydride der zweiwerthigen Alkohole — der Glycole betrachtet werden. Den Alkoholen von höherer Werthigkeit, die zugleich eine gerade Anzahl von Hydroxylgruppen enthalten, dem Erythrite, Mannite u. a., müssen nun Oxyde entsprechen, die zwei, drei und mehr Atome des Anhydridsauerstoffs enthalten werden. Solche Oxyde waren aber bis jetzt noch nicht dargestellt worden, jedoch erschien mir die Erforschung derselben sehr wünschenswerth und daher unternahm ich es, das einfachste dieser, wenn man sich so ausdrücken darf, mehrwerthigen Oxyde, nämlich das dem Erythrit entsprechende Dioxyd darzustellen.

Es ist mir auch in der That gelungen, durch Einwirken von Aetzkali auf Erythritdichlorhydrin, $C_4H_8Cl_2O_2$, das Dioxyd zu erhalten, das dem vollständigen Anhydride (oder dem einfachen Aether) des Erythrits entspricht:

$$C_4H_6O_2 = \begin{matrix} CH_2 & CH & . & CH & . & CH_2 \\ & O & & & O & \end{matrix}$$

Das Erythritdichlorhydrin, $C_4H_8Cl_2O_2$ (wahrscheinlich $CH_2Cl\,CH(OH)\,CH(OH)\,CH_2Cl$), das mir als Ausgangsmaterial diente, bereitete ich nach der Methode von De Luynes (Ann. chim.

phys. (4 s.) 2, 385) durch Einwirken von starker Salzsäure (43 pCt.) auf Erythrit unter Erwärmen bei 100°. Zur Ausscheidung des Dichlorhydrins aus dem dabei entstehenden Produkte erwies sich nach zahlreichen Versuchen folgendes Verfahren am geeignetsten. Das Reaktionsprodukt wird um Verluste an Dichlorhydrin zu vermeiden, das sich zugleich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnte, auf dem Wasserbade unter schwachem Erwärmen auf 40° so lange eingeengt, bis eine reichliche Ausscheidung von Krystallen erfolgt. Letztere werden durch Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zur Entfernung beigemengter brauner Substanzen umkrystallisirt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten, syrupartigen Flüssigkeit können noch bedeutende Mengen des Dichlorhydrins erhalten werden, wenn dieselbe mit Salzsäure 3—4 Tage lang bis auf 100° erwärmt wird. Nach zweimaliger Verarbeitung der Rückstände erreicht die Ausbeute an Dichlorhydrin 85 pCt. der theoretischen Menge. Das auf diese Weise erhaltene Dichlorhydrin bildet farblose, derbe Krystalle, die bei 125—125.5° schmelzen (diese Berichte XIV, 2072).

Das Dioxyd, $C_4H_6O_2$, entsteht, wie gesagt, beim Einwirken von Aetzkali auf das Dichlorhydrin. Da nun das Dichlorhydrin in Wasser schwer löslich ist und da ausserdem vorausgesetzt werden musste, dass das entstehende Oxyd sich mit dem Wasser vereinigen könnte, so wurde zur Ausführung der Reaktion eine Lösung des Dichlorhydrins in reinem, trocknen Aether angewandt, zu welcher dann das trockne, gepulverte Aetzkali zugesetzt wurde. Die Reaktion beginnt sofort schon bei Zimmertemperatur, was am schwachen Aufkochen des Aethers und Ausscheiden von Chlorkaliumkrystallen sowohl am Boden, als auch an den Wänden des Gefässes zu erkennen ist. Man fährt mit dem Zusetzen von Aetzkali so lange fort, bis dasselbe noch ein Aufkochen des Aethers hervorruft. Die vom Niederschlage abgegossene, vollkommen farblose Flüssigkeit wird auf einem Wasserbade, das auf 50—60° erwärmt wird, so lange abdestillirt, bis überhaupt noch etwas übergeht. Der Destillationsrückstand ist dann eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, bestehend, wie sich herausstellte, aus dem neuen Oxyd und Aether. Aus diesem Gemische lässt sich durch Fraktioniren das reine Oxyd mit dem constanten Siedepunkte 138° leicht isoliren. Die Ausbeute ist sehr befriedigend: aus 20 g des Dichlorhydrins wurden 69 g des Oxyds erhalten, was 64.2 pCt. der theoretischen Menge (10.8 g) ausmacht; bei einem anderen Versuche ergaben 36 g des Dichlorhydrins 14.5 g des Oxydes, d. h. 74.7 pCt. der berechneten Menge. Das Oxyd selbst erscheint als eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit einem angenehmen, besonderen Geruche. (In grösserer Menge eingeathmet, bewirken übrigens die Dämpfe derselben eine Reizung der Nasenschleimhäute, ähnlich derjenigen, die

durch die Dämpfe des Oxymethylens erzeugt wird.) Der Geschmack des Oxydes ist brennend; das specifische Gewicht beträgt bei 0°: 1.1323 und bei 18°: 1.1132, woraus sich der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 18° = 0.00095 ergiebt. Die Siedetemperatur des Oxydes ist constant 138° bei 767 mm. Ausserdem zeichnet es sich durch seine besonders leichte Flüchtigkeit aus; es verflüchtigt sich nämlich schon mit den Dämpfen des Aethers. Das Vorhandensein des Oxydes in den Aetherdestillaten konnte immer leicht nachgewiesen werden, sowohl durch Behandeln des Destillats mit Wasser unter Erwärmung, als auch durch Stehenlassen eines solchen Gemenges mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen konnte in dem Wasserauszuge Erythrit, d. h. das Produkt der Vereinigung des Oxyds mit Wasser, nachgewiesen werden. Die mittelst Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungsanalysen des Oxyds ergaben folgende Resultate:

1) 0.3085 g der Substanz gaben 0.6280 g Kohlensäure und 0.1886 g Wasser.

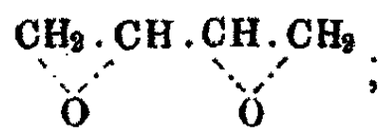
2) 0.2245 g der Substanz gaben 0.4590 g Kohlensäure und 0.1386 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_6O_2$
Kohlenstoff	55.53	55.75	55.81 pCt.
Wasserstoff	6.79	6.85	6.97 »

Die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer in Anilindämpfen ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_6O_2$
Dichte im Verhältniss zu Luft	3.12	3.20	2.91

Durch die Erforschung der chemischen Natur der Substanz wurde sodann festgestellt, dass dieselbe vollkommen durch die Formel:



die also besagt, dass hier das Anhydrid eines vierwerthigen Alkohols vorliegt, ausgedrückt wird. In der That besitzt diese Substanz die für die Dioxyde charakteristische Fähigkeit, sich mit anderen Molekülen zu verbinden: z. B. mit Wasser, Säuren, Ammoniak und substituirten Ammoniaken, wobei sie als Dioxyd immer zwei Moleküle Wasser, zwei Moleküle einbasischer Säuren (z. B. HCl, HC_2O), zwei Moleküle Anilin u. s. w. bindet. Mit Wasser vermischt sich das Oxyd in allen Verhältnissen und verbindet sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ziemlich langsam, worin wohl auch der Grund zu suchen sein wird, dass beim Vermischen dieser beiden Flüssigkeiten keine bemerkbare Temperaturerhöhung vor sich geht.

Die von Eltekow[1]) beobachtete Regelmässigkeit in dem Verhalten der Oxyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ liess übrigens schon voraussetzen, dass die Vereinigung des Dioxyds, $C_4H_6O_2$, das doch als ein primär-sekundäres Oxyd zu betrachten ist, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht besonders energisch vor sich gehen würde. Schnell jedoch erfolgt die Vereinigung bei 100°. Das Reaktionsprodukt aus der Vereinigung des Dioxyds mit Wasser ist der Erythrit, $CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH_2.OH$, der nach der Form seiner Krystalle, dem Schmelzpunkte (120°), der neutralen Reaktion, dem süssen Geschmacke und nach seiner Unlöslichkeit in Aether erkannt wurde. Die Vereinigung des Dioxyds, $C_4H_6O_2$, mit Wasser erfolgt also unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser durch ein Molekül $C_4H_8O_2$.

Gasförmige Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich mit dem Dioxyde sehr leicht, und zwar unter bedeutender Wärmeausscheidung und Bildung eines in Aether löslichen, krystallinischen Produktes vom Schmelzpunkte 125°. Eine Chlorbestimmung in demselben nach der Methode von Carius ergab bei Anwendung von 0.2522 g Substanz 0.4379 g Chlorsilber, was 44.80 pCt. Chlor ausmacht. Die Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2O_2$ erfordert 44.65 pCt. Chlor. Das zweiwerthige Oxyd, $C_4H_6O_2$, verbindet sich also mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff zu dem Erythritdichlorhydrin (wahrscheinlich $CH_2Cl.CHOH.CH.OH.CH_2Cl$), aus welchem es ursprünglich erhalten worden war.

Mit wasserfreier Blausäure vereinigt sich das Oxyd unter Bildung des Nitrils der Dioxyadipinsäure, $C_4H_6(OH)_2(CN)_2$, doch geht diese Reaktion nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sondern erfordert eine Erwärmung bis auf 50—55° ungefähr. (Analog erfolgt ja die Bindung der Elemente des Cyanwasserstoffs auch an das Aethylenoxyd, Aldehyd, Aceton). Beim Erwärmen eines Gemisches von zwei Molekülen Blausäure mit einem Moleküle des Oxydes bis auf 50—55° während 4—5 Stunden, geht eine bedeutende Volumverminderung (ungefähr um $^1/_3$) vor sich und es entsteht eine feste, amorphe Masse des Nitrils, das sich leicht zu Pulver zerreiben lässt und das sich durch seine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und fast vollständige Unlöslichkeit in Aether auszeichnet. Beim Zersetzen mit Aetzkali entweicht Ammoniak und aus dem Nitril entsteht eine zweibasische Säure — die Dioxyadipinsäure, die aus ihrem schwerlöslichen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden worden war. In Aether ist diese amorphe Säure schwer löslich, leicht löst sie sich dagegen in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Aetzkali nur zur Hälfte gesättigt, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel an, das langsam und ausserdem nicht vollständig

[1]) Eltekow, diese Berichte XVI, 395.

zu einer Krystallmasse erstarrt. Hierbei wird die alkoholische Flüssigkeit vollkommen neutral, während die wässerige Lösung des ausgeschiedenen Kaliumsalzes stark sauer reagirt. Aus dieser Lösung des Kaliumsalzes fällen die Salze des Silbers, Zinks, Kupfers und Bleis schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge. Die Säure selbst ist optisch inaktiv, doch scheint sie die Fähigkeit zu besitzen, in eine optisch aktive isomere Säure überzugehen. Eine genauere Erforschung dieser Säure ist nicht ausgeführt worden, so dass die Frage über die Isomerie oder Identität derselben mit einer der bereits bekannten Dioxyadipinsäuren nicht entschieden werden kann.

Die Fähigkeit des neuen Oxydes $C_4H_6O_2$, sich mit Säuren zu verbinden, steht im Zusammenhange mit der Fähigkeit derselben, schwach basische Oxyde aus ihren löslichen Salzen zu verdrängen. So z. B. verdrängt die wässerige Lösung des Oxydes aus den Magnesiumsalzen die Magnesia und giebt mit einer Lösung von Kupfersulfat einen Niederschlag (wahrscheinlich eines basischen Salzes). In einer Lösung von Eisenchlorid ruft das Oxyd keinen Niederschlag hervor, sondern erhält im Gegentheil das Eisenoxyd in Lösung. Es ist selbstverständlich, dass alle diese Versuche parallel mit Controlversuchen ausgeführt wurden, um zugleich beobachten zu können, wie auf die zu untersuchenden Salze das Wasser einwirkt, von welchem zur Controle immer gerade so viel zugesetzt wurde, wie viel von der Salzlösung zu dem Hauptversuche genommen wurde.

Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber, namentlich, wenn dieselbe ammoniakalisch ist, scheidet das Oxyd beim Erwärmen das Silber in Form eines Spiegels aus. Auch in dieser Hinsicht ist also das neue Oxyd vollkommen dem Aethylenoxyde analog. Die Analogie geht aber noch weiter: Eine ätherische Lösung von Ammoniak und dem Oxyde $C_4H_6O_2$ scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, aber beim Erwärmen auf 100° ziemlich schnell eine feste, amorphe, weisse Substanz aus, die ich jedoch nicht weiter untersuchte, da ich von der Reinheit derselben nicht überzeugt sein konnte. Nach der Unlöslichkeit in Aether zu urtheilen, muss diese Substanz ein Additionsprodukt des Ammoniaks zu dem Oxyde sein (vielleicht $CH_2.NH_2CH.OH.CH.OH.CH_2NH_2$), analog den Oxyäthylenbasen von Würtz (Compt. rend. 53, 338).

Mit Anilin vereinigt sich das Oxyd bei Zimmertemperatur zu einer weissen, krystallinischen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_2$, das wäre also ein Additionsprodukt mit zwei Molekülen Anilin. In Aether und Wasser ist diese Verbindung beinahe unlöslich, daher ist es sehr leicht, sie von einem Ueberschuss sowohl des angewandten Anilins als auch des Oxydes zu befreien. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung, indem sie sich unter Ausscheiden von Wasser zersetzt. In Säuren (Salz-Salpetersäure) löst sie sich

unter Bildung von Salzen, deren wässerige Lösungen sauer reagiren und allmählich eine geringe Menge von Flocken ausscheiden, was auf eine vor sich gehende Dissociation hinweist.

Das Chlorwasserstoffsalz, $C_{16}H_{20}O_2N_2 . 2HCl$, bildet grosse, farblose, glänzende Blättchen, die an der Luft nicht zerfliessen. Versuche, aus diesem Salze das Chlor mittelst Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure zu fällen, blieben erfolglos; denn es wurde immer mehr Chlor erhalten als berechnet worden war (wahrscheinlich wohl desshalb, weil zugleich mit Silberchlorid ein unlösliches Silbersalz oder eine Doppelverbindung mit Silbernitrat mit niederfielen). Aus diesem Grunde wurde die Substanz zuerst immer mit Soda und Salpeter zusammen geschmolzen. Aus 0.2080 g der Substanz wurden auf diese Weise 0.1741 g AgCl = 0.0430 g Cl erhalten, was 20.69 pCt. ausmacht. Die Formel $C_{16}H_{22}N_2O_2Cl_2$ erfordert 20.58 pCt. Chlor.

Dasselbe Chlorwasserstoffsalz der Anilinverbindung des Dioxydes $C_4H_6O_2$ wurde durch Erwärmen des Erythritdichlorhydrins mit Anilin bis auf 100° erhalten. Anfangs löst sich einfach das Dichlorhydrin in dem Anilin, dann scheidet es sich wieder beim Erkalten unverändert in Form der langen Krystallnadeln aus. Wird aber das Erwärmen fortgesetzt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit, vorausgesetzt, dass auf 2 Moleküle Anilin 1 Molekül des Dichlorhydrins genommen ist und dass das Erwärmen 4—5 Stunden dauert, zu einer Masse von blättchenförmigen Krystallen des Chlorwasserstoffsalzes.

Die soeben beschriebenen Umwandlungen der Substanz $C_4H_6O_2$, namentlich die Fähigkeit derselben, Additionsprodukte zu bilden, offenbaren deutlich ihre chemische Natur und deuten auf ihre Analogie mit den Oxyden der Reihe $C_nH_{2n}O$ hin. Das neue Oxyd ist das erste Glied der Reihe der Dioxyde, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ zugeschrieben werden kann. Die Entstehung eines anderen Gliedes dieser Reihe mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül lässt sich erwarten, wenn man mit Aetzkali auf das Dichlorhydrin, $C_6H_{12}O_2Cl_2$, das bei der Vereinigung von unterchloriger Säure mit dem Diallyle[1]) entsteht, einwirken würde. Mit der Darstellung eben dieses Oxydes beschäftige ich mich gegenwärtig.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Henry, diese Berichte II, 279.

275. M. Ballo: Ueber die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

[Vorgetr. in der ungarischen Akademie d. Wissenschaften am 17. März 1884.]

(Eingegangen am 19. März.)

Zur Beurtheilung in wie hohem Grade die Luft eines geschlossenen Raumes (Schulstube, Spital, Wohnzimmer u. s. w.) verdorben ist, benutzt man bekanntlich die Kohlensäure, als das charakteristische und am leichtesten bestimmbare Produkt der Athmung. Solche Luft, deren Kohlensäuregehalt 10 Volumen in 10000 Volumen Luft nicht überschreitet, wird noch für geeignet befunden, um den Athmungsprocess für kurze Zeit zu unterhalten, ohne ernstliche Beschädigung des Organismus. Eine Luft von höherem Kohlensäuregehalt ist von schädlichem Einflusse, und zwar natürlich in um so höherem Maasse, je weiter sich der Kohlensäuregehalt von dieser Grenze entfernt.

Eine rasch ausführbare Bestimmung der Kohlensäure ist längst als Bedürfniss empfunden worden, welchem Lunge mit seiner bekannten Methode abhelfen wollte. Als Indicator bei dieser und ähnlichen Methoden wird ein gewisser Grad der Trübung benutzt, welcher eintritt, wenn man eine genügende Anzahl Ballonfüllungen durch Baryt- oder Kalkwasser hindurchpresst. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass derselbe Grad der Trübung bei verschiedenen Versuchen nur sehr schwer zu erreichen sein wird; geringere Mengen Kohlensäure werden, wie ich mich oft überzeugen konnte, von Kalkwasser, ohne eine deutlich sichtbare Trübung hervorzubringen, absorbirt. Es kommt hierbei nicht allein auf die Schärfe des Gesichtes an, als auch auf die Form des Absorptiongefässes und auf die Schnelligkeit, mit welcher die Luft hindurchgepresst wird; und bei so verdünnter Kohlensäure, wie die in Frage stehende, können durch zu rasches Hindurchpressen bedeutende Kohlensäuremengen in Verlust gerathen.

Ich habe versucht, ob Kohlensäure das mit Phenolphtaleïn roth gefärbte Kalkwasser zu entfärben vermag, um eventuell hierauf eine Methode zu begründen. Bläst man ausgeathmete Luft durch solches Kalkwasser, so erfolgt, wenn dasselbe nicht zu concentrirt war, die Entfärbung alsbald, u. z. momentan. Die Erscheinung ist ganz ebenso als wenn man Kalkwasser mit Oxalsäure titrirt, und sie tritt selbst bei sehr verdünnten Lösungen ein.

Schüttelt man in einer etwa ein halbes Liter fassenden Flasche die zu untersuchende Luft mit einer gewissen Menge des gefärbten Kalkwassers, unter erneuertem Zusatz desselben, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, so lässt sich auf diese Art die Kohlensäure mit annähernder Genauigkeit bestimmen. Allein ein so stark verdünntes Kalkwasser wirkt zu wenig rasch absorbirend, und der Versuch er-

fordert $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, auch wenn man statt der gewöhnlichen Flaschen flache Feldflaschen verwendet, welche die Absorption ungemein befördern.

Ich habe deshalb anstatt Kalkwasser ein energischer wirkendes Absorptionsmittel gesucht und bin schliesslich bei einem Gemisch von Kali- oder Natronlauge mit einer Chlorbaryumlösung stehen geblieben. Eine solche Lösung von genügender Verdünnung lässt sich mit Hülfe titrirter Lauge sehr schnell herstellen und die Absorption ist in etwa 10 Minuten so weit vollendet, dass die erreichte Genauigkeit für die meisten praktischen Zwecke genügt. Die Ausführung des Versuches ist einfach. Man leert die mit Wasser gefüllte Feldflasche, deren Inhalt gemessen wurde, in jenem Raume aus, dessen Luft auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft werden soll, und verschliesst den Hals der Flasche mit einem Kautschukstopfen. Alsdann lässt man so viel der mit Phenolphtaleïn gefärbten Flüssigkeit hinzufliessen, als dem Normalkohlensäuregehalt der Luft entspricht, und schüttelt. Ist der Kohlensäuregehalt irgend ein bedeutender, so erfolgt die Entfärbung in 1 bis 2 Minuten. Man lässt noch einmal so viel Flüssigkeit nachfliessen und schüttelt gelinde zwei Minuten. Erfolgt eine Entfärbung, so ist der Kohlensäuregehalt der Luft mehr als doppelt so gross, als wie der normale; man setzt dies so lange fort, bis nach mindestens 3 Minuten Schütteln die Flüssigkeit noch deutlich roth bleibt. In einer zweiten Luftportion kann nach dieser Vorermittelung durch cubikcentimeterweisen Zusatz der Absorptionsflüssigkeit der Kohlensäuregehalt nöthigenfalls noch genauer ermittelt werden.

Wenn man zu einem derartigen Versuche 10—15 Minuten verwenden kann, so können auf diese Art ziemlich genaue Resultate erzielt werden, welche sich von den nach der Pettenkofer'schen Methode gleichzeitig ausgeführten nur wenig unterscheiden. Wohl ist hierbei wegen der grossen Verdünnung des Reagens ein nicht unbedeutender Fehler möglich; verfährt man jedoch mit einiger Vorsicht, so ergiebt der Controlversuch beinahe genaue Resultate.

Folgende Versuche mögen zur Beurtheilung der Methode dienen:

1. Aus einem Schulzimmer wurden auf angegebene Weise am Ende der zweiten Lehrstunde in zwei Feldflaschen Luft geholt und dieselbe mit der roth gefärbten Absorptionsflüssigkeit titrirt. Die Temperatur betrug 17° C., Barometerstand 763 mm. Es wurde gefunden:

	Ohne Berücksichtigung	Mit von t und b
a) In der Feldflasche von 580 ccm Inhalt .	42.6	45.2
b) In der Feldflasche von 800 ccm Inhalt .	39.8	42.3
c) Nach Pettenkofer's Methode	42.1	44.7

Volumen Kohlensäure in 10000 Volumen Luft.

2. Aus einem anderen Schulzimmer um 11 Uhr Vormittags geholte Luft enthielt in 10000 Raumtheilen, ohne Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes:

a) In einer Feldflasche von 560 ccm Inhalt 56.9 Volumina CO_2.
b) In einer Feldflasche von 800 ccm Inhalt 49.8 Volumina CO_2.
c) Nach Pettenkofer . . . . . 61.9 Volumina CO_2.

3. Aus einem dritten Schulzimmer, nach Schluss der zweiten Lehrstunde geholte Luft enthielt in 10000 Raumtheilen, ohne Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes:

a) In der Feldflasche von 560 ccm Inhalt 42.7 Volumina CO_2.
b) In der Feldflasche von 800 ccm Inhalt 38.8 Volumina CO_2.
c) Nach Pettenkofer . . . . . 49.3 Volumina CO_2.

4. Auf ähnliche Weise erhielt ich am Schlusse der ersten Stunde 28.3, am Schlusse der zweiten Stunde 30.4, am Schlusse der dritten aber 50.0 Volumen Kohlensäure in 10000 Raumtheilen Luft, mit Hülfe von Flaschen, deren Inhalt 530, 660 und 530 ccm betrug.

5. Ein anderes Mal wurden mit Hülfe einer kleineren Flasche 47.0 Volumen, und in derselben Luft mit Hülfe einer 800 ccm fassenden Flasche nur 34.7 Volumina Kohlensäure gefunden.

6. In der Luft meines Laboratoriums fand ich Vormittags 11 Uhr 10.9, Nachmittags 4 Uhr 14.4 Volumina Kohlensäure mit Hülfe der Halbliterflasche. Nach Pettenkofer im letzteren Falle 16.8 Volumen.

Aus diesen Zahlen folgt evident, dass die Genauigkeit dieser Methode für praktische Zwecke vollkommen genügt und dass der Versuch ziemlich rasch ausgeführt werden kann, da er nicht mehr als zehn Minuten Zeit beansprucht. Unangenehm ist nur das Schütteln, welches aber durch die Anwendung möglichst flacher Feldflaschen wesentlich abgekürzt werden kann. Aus den angeführten Versuchen kann man ersehen, dass mit kleineren Flaschen — höchstens solchen von $^1/_2$ Liter Capacität — die Kohlensäure am raschesten und vollständigsten absorbirt wird. Dieser Umstand gereicht der Methode zum Vortheil.

Die Behandlung und Aufbewahrung der Absorptionsflüssigkeit dürfte im Laboratorium und an solchen Orten, wo Luftuntersuchungen in grosser Anzahl ausgeführt werden, keine Schwierigkeiten bieten. Man würde dieselbe in Gefässen halten, in denen die Luft nur durch Kaliröhren gelangen kann und würde die Bürette nach bekannter Art mit diesen Gefässen derart verbunden werden, dass beide eine gemeinschaftliche Atmosphäre hätten.

Die Concentration der Absorptionsflüssigkeit kann zwar so gewählt werden, dass 1 ccm derselben 1 ccm Kohlensäure in 10000 ccm Luft entspräche. Allein das ist nicht durchaus nothwendig. War die

Concentration der Absorptionsflüssigkeit derart, dass zur Sättigung von 100 ccm derselben m ccm $^1/_{10}$ Normaloxalsäure nöthig waren, hat man ferner zur Filtration eines Luftvolumens V im Ganzen a ccm der Absorptionsflüssigkeit verbraucht, so ist der Kohlensäuregehalt der Luft in 10000 Raumtheilen, ohne Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes:

$$X = 111.6 \frac{m \cdot a}{V},$$

wobei der Factor $\frac{m \cdot 111.6}{V}$ für eine und dieselbe Absorptionsflüssigkeit und dasselbe Gefäss eine constante Grösse ist.

Bezüglich der Wirkung des Chlorbaryums in der empfohlenen Absorbtionsflüssigkeit habe ich zu bemerken, dass dasselbe die Bildung von doppeltkohlensauren Salzen zu verhindern hat. Reine Kali- und Natronlauge, mit Phenolphtaleïn gefärbt, verliert beim Einleiten in Kohlensäure ebenfalls ihre Farbe, allein erst dann, nachdem doppeltkohlensaures Salz gebildet wurde; da aber der Bildung des letzteren eine solche von einfach kohlensaurem Salz vorangeht, und diese letztere nicht energisch genug Kohlensäure absorbirt, so müsste durch Zusatz von Chlorbaryum (oder anderer ähnlich wirkender Salze) die Bildung des sauren Salzes verhindert werden, — das einfach kohlensaure Alkali setzt sich nämlich sofort in sich ausscheidendes Baryumcarbonat um.

Da ich beobachtet habe, dass die mit Phenolphtaleïn gefärbte Absorptionsflüssigkeit sich mit der Zeit entfärbt, so würde es sich dort, wo wenig Kohlensäurebestimmungen zu machen sind, empfehlen, den Indicator erst unmittelbar vor dem Versuche in die mit der zu untersuchenden Luft gefüllten Flasche einfliessen zu lassen und dann auf beschriebene Weise zu titriren.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 3, S. 314 lies in der Formel des phtalsauren Calciums: »ca« statt »Ca«.

» » » 6, » 875, Z. 3 v. u. lies: »Tessmer« statt »Sessmer«.

» » » 6, » 878, » 15 v. u. lies: »Disazofarbstoff« statt »Diazofarbstoff«.

» » » 6, » 880, » 1 v. o. lies: »Disazoverbindungen« statt »Diazoverbindungen«.

» » » 6, » 880, » 20 v. o. lies: »Phenyldisazoresorcin« statt »Phenyldiazoresorcin«.

» » » 6, » 885, » 5 v. u. lies: »beim Eingiessen in Wasser fällt« statt »bei Eingiessen fällt«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Mai 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 8.

Referate.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 12. Mai 1884.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

H. Stockbridge, Göttingen;
Charles M. Stuart, Staffordshire;
H. Alfred Rademacher, Manchester;
F. A. Whitney, Roxburg;
J. Newton, East-Boston;
Konrad Kubierschky, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Peter Kundsen, Kochstr. 3, } Berlin (durch Ferd. Tie-
A. Rössing, Steglitzerstr. 35, } mann und J. Biedermann);
C. John Hexamer, B. S. 2313 Green Street, Philadelphia, Pa. U. S. A. (durch H. F. Keller und F. A. Genth);
Dr. A. Müller, 62 Delaunay's Road, Highes Crumpsallnear Manchester (durch A. Studer und A. Liebmann);
H. Hager, Weenderstr. 30, Göttingen (durch H. Hübner und K. Buchka);
Oskar Bocklisch, Chemiker, Marienstr. 12, III, Berlin (durch L. Brieger und S. Gabriel);
Ernst Cahn, stud. chem., Lintheschergasse 10, Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);
Arnold John Spiller, Zürichbergstr. 18, Zürich (durch V. Meyer und H. Kreis);
Bernhard Roessler, Unterwasserstr. 7, Berlin (durch Th. Petersen und H. Roessler);
C. Ludwig Sillib, Hauptstr. 75, } Heidelberg (durch Ferd.
Carl Ullmann, Plöckstr. 83, } Tiemann und A. Bernthsen);

Dr. W. Henrichsen, Dr. Jos. Rosenheck, A. Buccher, Chemiker, Marktstr. 14,	Assistenten,	Wiesbaden, Lab. des Dr. C. Schmitt (durch E. Ostermayer und A. Cobenzl);
Hugo Amsel, Elsässerstr. 78, Berlin (durch P. Ehestädt und J. Frentzel);		
Hermann Oldach, stud. chem., Auguststr. 86, III, Albert Prager, stud. chem., Michaëlkirchstr. 16, III, Stephan Niementowski, stud. chem., Eichendorffstr. 20, Gustav Glock, Schlegelstr. 15, II, Otto Volkmann, stud. chem., Auguststr. 89, pt.,		Berlin (durch H. Roemer und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1884. No. 5. Kristiania.
144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Vol. II, No. 5. Torino.
1628. Bennert, Karl. Beiträge zur Kenntniss der Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure. Tübingen 1884.
1629. Marignac, C. Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique. Sep.-Abdr.
1630. Priwoznik, E. Analysen, ausgeführt im chemischen Laboratorium des K. K. General-Probiramtes in Wien im Jahre 1883. Sep.-Abdr.
1631. Wagner, Julius. Tabellen der im Jahre 1882 bestimmten physikalischen Constanten chemischer Körper. Leipzig 1884.
1632. Winkler, Cl. Zur Frage der Ammoniakgewinnung aus den Gasen der Koksöfen. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
i. V.
G. Kraemer.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

276. Hermann Kopp: Ueber Krystallisation und namentlich über gemengte.

(Eingegangen am 5. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Herr Dr. G. Brügelmann hat in zwei Aufsätzen: einem in dem Chem. Centralblatt 1882, S. 522 ff. u. diesen Berichten XV, S. 1833 ff. und eingehender in einem in der ersteren Zeitschrift 1883, Nr. 30, 31 und 32 (auf welche letztere Publication ich unter *C.-B.* verweise), Arbeiten und daraus von ihm gezogene, seiner Ansicht nach neue Folgerungen bezüglich der Krystallisation und besonders des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen veröffentlicht, welche an die Stelle des bisher in diesem Betreff als Regel Betrachteten Anderes setzen sollen, namentlich als Fundamentalsatz (Berichte XV, S. 1834): »Dass Verbindungen jeder Art, also auch von der ungleichartigsten atomistischen Constitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, dass es gelingt, solche Verbindungen, nach Massgabe gleicher Verhältnisse für den Uebergang aus dem flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand, in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren zu lassen«. Ich sage: seiner Ansicht nach neue Folgerungen, weil doch Hauptsächliches derselben als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus[1]) anzusehen ist, für Anderes Andere die Priorität beanspruchen könnten.

Wer einen immerhin erheblichen Bruchtheil eines längeren Lebens der Beschäftigung mit dem da behandelten Gegenstand zugewendet hat, interessirt sich doch dafür, über denselben Neues und Besseres zu lernen und die dargebotene berichtigte Einsicht durch eigene Beobachtungen in sich zu befestigen. Ich habe deshalb in diesen Osterferien mich wieder einmal mit Krystallisation beschäftigt und denke auch das da wieder Aufgenommene noch fortzusetzen. Von den bisher erhaltenen Resultaten zunächst Einiges, was die Lehre des Herrn B. berührt, zu veröffentlichen, bestimmt mich weniger, dass das von Dem-

[1]) Vgl. die im Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1847 u. 1848 S. 1149, f. 1852 S. 827, f. 1858 S. 3 angeführten Abhandlungen Hermann's. Deshalb, weil die Annahme einer Heteromerie für die von Hermann 1856 versuchte Aufstellung eines neuen Mineralsystems sehr durchgreifend in Anwendung kam, nannte Derselbe dieses System das heteromere. Ich erlaubte mir in jener schon etwas weit entfernten Zeit, wo ich ausser über Anderes auch über Mineralogie jahresberichtete, im Jahresber. f. 1857 S. 652 die Bemerkung, dass ἑτερομερής eigentlich: nach einer Seite hin geneigt, einseitig heisst.

selben Behauptete im Jahresber. f. 1882 S. 2 bereits als nachgewiesen verbreitet wird, als die Besprechung der Arbeiten des Herrn B. in der Zeitschrift für Krystallographie VIII, S. 523 ff.

Den oben angegebenen Fundamentalsatz sucht Herr B. theoretisch und experimental zu beweisen.

Herr B. glaubt behaupten zu können (*C.-B.* S. 471 f.), »dass in allen Fällen, in denen sich Verbindungen gleichzeitig im krystallisirten Zustande aus oder in einem Medium, sei dies eine Schmelze oder eine Lösung, womit das ganze Gebiet umfasst ist, abscheiden, dieselben zusammenkrystallisiren müssen, oder dass mit anderen Worten niemals verschiedene Verbindungen gleichzeitig neben einander in demselben Medium in Krystallform entstehen oder wachsen können. Denn wenn verschiedene Stoffe im Zustande der durch die Schmelzung oder Lösung (sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen) bedingten innigen, gegenseitigen Durchdringung gleichzeitig fest werden, so ist ein Ausweichen der einzelnen Theile, welches einem gesonderten Krystallisiren vorausgehen müsste, unmöglich, und daher, wenn überhaupt Krystallisation stattfindet, die Entstehung von Mischkrystallen die unbedingte Folge«. »Dass Schmelzgemische, sobald sie gleichen Erstarrungspunkt haben, bei überhaupt eintretender Krystallisation nicht anders können, als zusammenkrystallisiren, das wird wohl niemand bestreiten«. Auf Grund dieser Speculation und unter Erinnerung daran, es sei »auch mit Rücksicht darauf, dass die Krystallisation ein rein mechanischer, auf Attractions- und Cohäsionsverhältnissen beruhender Vorgang sein muss, um so weniger einzusehen, weshalb hier die Qualität des Stoffes mitreden soll, als durch die vorliegenden Untersuchungen die Nebensächlichkeit derselben zudem experimentell erwiesen worden ist«, spricht Herr B. (*C.-B.* S. 473) sich dahin aus: »Alle in der Litteratur vorkommenden Angaben, verschiedene Substanzen seien gleichzeitig neben einander krystallisirt, sind also mit den Resultaten vorliegender Untersuchungen unvereinbar; mögen die Differenzen in der Zeit der Abscheidung auch noch so klein sein, so klein insbesondere, dass sie sich der Beobachtung entziehen, eine gleichzeitige Abscheidung oder Erstarrung neben einander im getrennten Zustande ist den Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnissen zufolge unmöglich«.

Bei dieser Speculation dürfte doch der Beweglichkeit der Molecüle verflüssigter Körper allzu wenig Rechnung getragen sein: einer Beweglichkeit, die wohl auch begreifen liesse, dass bei der Krystallisation die Molecüle Eines Körpers sich zu Krystallen Einer Art, die Molecüle eines anderen, verflüssigt mit dem ersteren gemischt gewesenen Körpers sich zu Krystallen einer anderen Art zusammenfügen. Und selbst wenn »ein Ausweichen der einzelnen Theile zu gesonderter Krystallisation undenkbar« wäre (*C.-B.* S. 472), würde nicht einzusehen sein, weshalb die Theile des einen und die des anderen Körpers

verträglich zu der Bildung Eines Krystalls zusammenwirken müssen. Denkbar wäre immerhin, dass die Anwesenheit fremdartiger Theile den Theilen eines Körpers die Lust oder die Fähigkeit benehme, überhaupt zu krystallisiren, und wer Ein Beispiel als hinlänglich zur Corroboration dieses Gedankens betrachtete (was bei mir nicht der Fall ist), könnte daran erinnern, dass nach H. Rose's Versuchen das reine Kaliumsulfat nach dem Schmelzen stets krystallinisch erstarrt, ein Gemische desselben mit Natriumsulfat aber amorph. Doch auch wenn Dem nicht so wäre, könnte recht gut der eine Körper um die Molecüle des fremdartigen herum krystallisirend dieselben einschliessen, ohne dass die letzteren sich an dem Aufbau des entstehenden Krystalles wesentlich betheiligen; für Molecüle eines fremdartigen Körpers, die nicht ausweichen wollen oder können, dürfte — sollte man denken — Das von dem den entstehenden Krystall bildenden Körper noch leichter fertig gebracht werden, als das Umwachsen von Anhäufungen fremdartiger Molecüle: von Quarzkörnern durch rhomboëdrisches Calciumcarbonat in den Sandkalk-Rhomboëdern von Fontainebleau u. a. O. oder von einem Bindfaden durch einen Candiszucker-Krystall oder einen von gelbem Blutlaugensalz.

Die theoretische Begründung der Lehre des Herrn B. scheint Einiges zu wünschen übrig zu lassen, aber darauf käme nicht so viel an, wenn die experimentale Begründung und Prüfung seiner Lehre zureichend und den Behauptungen entsprechend wäre. Davon haben mich seine und meine Versuche nicht überzeugt. Ich will gleich die letzteren beschreiben, weil dabei Solches zur Sprache kommt, was — wenigstens theilweise — Das, was die ersteren ergeben haben sollen, erklärt.

Wie Herr B. (Berichte XV, S. 1836) liess ich bei einer gewissen Temperatur gesättigte wässerige Lösungen je zweier Salze von ungleicher atomistischer Zusammensetzung bei der nämlichen Temperatur durch Verdunsten des Wassers krystallisiren. Ich habe aber nur solche Salze in gemeinsamer Lösung sein lassen, welche sich nicht gegenseitig zersetzen können und welche meines Wissens sich nicht zu Doppelsalzen vereinigen. — Die Lösungen wurden bei höherer Temperatur als annähernd gesättigte dargestellt unter Beachtung, dass von jedem der Salze eine beträchtliche Menge ungelöst vorhanden war. In Berührung mit den ungelösten Salzen blieb dann, um das Fortbestehen übersättigter Lösungen zu vermeiden, die Flüssigkeit in einem sehr regelmässig geheizten Zimmer, dessen Temperatur der mittleren stets nahe blieb, mindestens 24 Stunden — meistens mehrere Tage hindurch — stehen (für keines von den angewendeten Salzen ist bekannt, dass es unter diesen Umständen übersättigt bleibende Lösung bilde). Dann wurde — Alles bei der nämlichen Temperatur — ein Theil der mit den ungelösten und durch Ankrystallisiren zu einer cohärenten Masse gewordenen Salzen in steter Berührung befindlichen klaren Lösung ab-

gegossen und durch freiwilliges Verdunsten des Wassers zum Krystallisiren gebracht.

Ich betrachtete es als den Erfolg in Herrn B.'s Sinn unterstützend, wenn während alles Dessen die Temperatur sich möglichst wenig ändere (absolute Constanz der Temperatur ist nicht erreichbar, und unseren jetzt gültigen Theorien entspricht, dass wir die einer wahrnehmbaren Menge einer Flüssigkeit zukommende Temperatur nur als eine Durchschnittstemperatur ansehen, darüber und darunter liegende Temperaturen in verschiedenen Theilen der Flüssigkeitsmenge annehmen). Deshalb habe ich nur kleine Mengen Lösungen krystallisiren lassen: auf Uhrgläsern. Um thunlichst nur die innerhalb der Flüssigkeit vorhandenen Kräfte zur Wirkung kommen zu lassen, habe ich die Adhäsion der Flüssigkeit an das Glas vermieden. Das Uhrglas wurde heiss innen mit einer dünnen Schicht von Paraffin überzogen (gar zu dünn, namentlich nach der Mitte des Glases hin, darf der Paraffin-Ueberzug nicht sein; wo er unganz ist, dringt leicht die Lösung zwischen das Glas und das Paraffin und hebt das letztere als dünnes Häutchen auf ihre Oberfläche). In einem so hergerichteten Uhrglas bildet wässerige Flüssigkeit einen Tropfen wie Quecksilber; den Flüssigkeitstropfen wurden Durchmesser von etwa 2.5 bis 3.5 cm gegeben. Das Paraffiniren des Glases hat auch den Vortheil, dass es dem Effloresciren bei der Krystallisation ein Hinderniss bietet (in einzelnen Fällen efflorescirt aber doch auch unter diesen Umständen ein Salz); ferner, dass man in solchen Fällen, wo die sich bildenden Krystalle nur sehr lose dem Glas aufliegen, nach der Untersuchung derselben sie, ist das Präparat zum Aufbewahren bestimmt, durch vorsichtiges Erwärmen des Paraffins bis zum eben beginnenden Schmelzen einigermassen fixiren kann. — Für jedes Paar von Salzen wurde der Krystallisationsversuch in der angegebenen Weise wiederholt angestellt. Für alle Paare von Salzen liess ich die auf das Uhrglas gegebene Lösung durch Verdunsten des Wassers ganz zur Trockne kommen. In vielen Fällen trocknet die Lösung bis auf den letzten Tropfen zu isolirten Krystallen oder Krystallaggregaten ein. In manchen Fällen bilden sich zuerst deutliche vereinzelte Krystalle, welche aber bei dem Verdunsten der letzten Portion des Lösungswassers durch kleinere Krystalle wie durch eine Haut zu einer kuchenförmigen krystallinischen Masse vereinigt werden; ich habe in solchen Fällen ausser Präparaten der ersteren Art auch noch andere in der Weise dargestellt, dass vor dem gänzlichen Eintrocknen die noch vorhandene Flüssigkeit abgegossen wurde (sie fliesst von der paraffinirten Glasfläche sehr vollständig ab).

Man erhält in der angegebenen Weise Das, was aus einer gemischten Salzlösung krystallisirt, auf dem Uhrglas in einer für die Betrachtung mit blossem Auge und für die mittelst der Loupe sehr

geeigneten Form. Sehr instructiv ist aber auch die Untersuchung der Krystallisations-Ergebnisse unter dem Polarisations-Mikroscop. Ich habe dafür öfters Tropfen der gemeinsamen Lösung auf Objectgläsern während der bei dem Verdunsten des Wassers statthabenden Krystallisation beobachtet, und immer den vollständig ausgetrockneten Verdunstungsrückstand, welcher dann in gewöhnlicher Weise mittelst Canada-Balsam unter einem Deckgläschen gesichert ein aufbewahrbares Präparat abgiebt. Alles Dieses wiederum für jedes Paar von Salzen wiederholt.

Ich habe so gut ich es vermag Alles gethan, ein der Behauptung des Herrn B. entsprechendes Ergebniss zu erhalten, aber es ist mir Dies in keinem einzigen Fall gelungen. Was sich mir bei den in den verschiedenen Weisen angestellten Untersuchungen ergab, fasse ich im Nachstehenden möglichst gedrängt zusammen.

Dass die aus gemeinsamer Lösung zweier atomistisch ungleich constituirter Salze sich ausscheidenden Krystalle nur gleichzeitig gebildete und gemengte des einen und des anderen Salzes, nicht aus beiden Salzen bestehende Mischkrystalle sind, zeigt sich in einzelnen Fällen, wo ausser der Form auch die Farbe des einen und des anderen Salzes eine verschiedene ist, unmittelbar. Aus einer gemeinsamen Lösung von Kupfersulfat und Kupferacetat z. B. scheidet sich das erstere Salz in rein lasurblauen, das letztere in rein spangrünen Krystallen von der für jedes Salz charakteristischen Form ab.

Recht oft jedoch scheiden sich bei Anwendung verschiedenfarbiger Salze zwar von Anfang an verschieden geformte Krystalle aus, aber wenn nicht beide doch Eines anders gefärbt als es das reine Salz ist, so dass oberflächliche Betrachtung auf die Bildung von Mischkrystallen schliessen lassen könnte. Das kann aber daran liegen, dass in Hohlräumen der Krystalle des einen Salzes Lösung oder auch Krystalle des anderen Salzes eingeschlossen sind. Wer versucht hat, aus klar und homogen aussehenden Krystallen von Kaliumnitrat Platten für die Untersuchung derselben im polarisirten Licht anzufertigen, weiss, wie diese Krystalle sehr gewöhnlich von röhrenförmigen Hohlräumen durchzogen sind, die dann sich störend bemerkbar machen; ich erinnere mich noch, wie viele Präparate dieser Art ich in der ersten Hälfte der 1840er Jahre verworfen habe, wo es sich mir darum handelte, Repräsentanten des optischen Verhaltens von Krystallen verschiedener Systeme für die Demonstration mit der damals noch als genügend erscheinenden Nörremberg'schen Turmalinzange anzufertigen. Lässt man gemeinsame Lösungen von Kaliumnitrat und Kaliumpermanganat, von Kaliumnitrat und Kaliumchromat, von Kaliumnitrat und Kaliumbichromat krystallisiren, so sind die, gemengt mit den Krystallen des anderen Salzes vorhandenen Kaliumnitrat-Krystalle wie injicirt von dem gefärbten Körper und Dem ent-

sprechend die Mischfarbe zeigend, ungleich intensive in verschiedenen Partien Dem gemäss, ob je in einer Partie mehr oder weniger, grössere oder kleinere Hohlräume vorhanden sind. Das sieht man schon bei der Uhrglas-Krystallisation mit blossem Auge, weiter verfolgbar ist es natürlich unter der Loupe und schön erkennbar auch bei der mikroscopischen Untersuchung in angegebener Weise.

Oft zeigt sich das Vorhandensein von Einschlüssen, welche zum Aufbau eines vorhandenen Krystalls nicht beigetragen haben, nicht in so deutlicher, schon für das unbewaffnete Auge erkennbarer — ich möchte sagen in so grober Weise, wohl aber unter dem Mikroscop. Belehrend ist nachzulesen und anzusehen, was über das Vorhandensein von Hohlräumen in Krystallen, die sich aus wässriger Lösung gebildet haben, über die Erfüllung solcher Hohlräume in einem farblosen Salz durch ein gefärbtes Salz schon 1858 Sorby (*On the microscopical structure of crystals etc.* in dem *Quarterly Journal of the Geological Society, Vol.* XIV, *pp.* 453—500) beschrieben und abgebildet hat, besonders auch über das Vorhandensein von Hohlräumen in Chlorkalium-Krystallen. Ich habe an den Krystallisationen aus den gemeinsamen Lösungen von Chlorkalium und Kaliumpermanganat (relativ viel von dem letzteren Salz war in den Krystallen des ersteren gleichsam aufgesogen), von Chlorkalium und Kaliumchromat, von Chlorkalium und Kaliumbichromat ganz Entsprechendes beobachtet: mechanische Einmengung des färbenden Salzes in das Chlorkalium im Sinne des Gegensatzes zu Betheiligung des ersteren Salzes mit dem letzteren behufs des Aufbau's eines Mischkrystalls. — Auch Kaliumsulfat zeigt öfters Hohlräume, jedoch kleinere als Chlorkalium, und ist dann entsprechend schwächer gefärbt in den gemengten Krystallisationen aus den gemeinsamen Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat, von Kaliumsulfat und Kaliumbichromat. Auch bei der auf den ersten Blick als gemengte zu erkennenden Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung von Kaliumchromat und Kaliumpermanganat sieht man in einzelnen Krystallen des ersteren Salzes mikroscopische Hohlräume, deren Inneres durch das letztere Salz gefärbt ist.

Den gefärbten Salzen mangeln Hohlräume nicht (in einem Krystall von Kaliumbichromat vorhandene hat schon Sorby abgebildet), in welchen ungefärbte oder anders gefärbte Salze eingemengt sein können. Aber Das ist klar, dass in einem Krystall eines intensiv gefärbten Salzes die Einmengung eines farblosen oder schwach gefärbten Salzes weniger deutlich bemerkbar ist, als das Umgekehrte. Dass auch ein farbloses Salz in gleicher Weise in einem Krystall eines anderen farblosen eingemengt sein kann, ist nach dem Vorhergehenden selbstverständlich, aber namentlich bei nur makroscopischer Untersuchung leicht zu übersehen.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass man in einem von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat imbibirten Krystall von Kaliumnitrat z. B. verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Mangan oder Chrom finden kann; aber dass man es dann mit einem Mischkrystall zu thun habe, ist doch nicht anzunehmen. Entsprechend in ähnlichen Fällen der gleichzeitigen Krystallisation verschieden gefärbter oder auch ungefärbter Salze.

Recht nützlich ist für die Untersuchung der Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung zweier Salze, namentlich der Lösung eines einfach- und eines doppelbrechenden Salzes die Anwendung eines Polarisations-Apparates. Ist die Krystallisation aus einer Lösung von zwei Salzen wie die letztgenannten eine gemengte, so zeigt sich die Verschiedenheit der Krystalle der einen und der anderen Art in augenfälligster Weise. So in mehreren bereits im Vorhergehenden angeführten Fällen, wo Chlorkalium eins der angewendeten Salze ist. So für die Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumnitrat, welche übrigens schon auf dem Uhrglas makroscopisch die beiden Salze als gemengte sehr deutlich erkennen lässt; das Tropfenpräparat zeigt zwischen gekreuzten Nicols die cubischen Krystalle des ersteren Salzes dunkel[1]), die rhombisch-prismatischen des letzteren hell. So auch bei der auf dem Uhrglas das Kaliumchlorat nur in undeutlichen Krystallaggregaten zeigenden Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumchlorat, oder bei der Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumsulfat.

Der Habitus der Krystallisation eines Salzes kann bekanntlich danach, ob dasselbe sich aus reiner Lösung oder aus einer abscheidet, welche noch eine oder eine andere Substanz enthält, verschieden sein. Die Krystalle eines und die eines anderen Salzes, welche sich aus gemeinsamer Lösung gleichzeitig bildeten, können sehr ungleiche Grösse und Deutlichkeit besitzen. Aus einer gemeinsamen Lösung von Kaliumsulfat und Kaliumnitrat bildeten sich auf dem Uhrglas nach der Mitte desselben eine kleinere Zahl grösserer Nitrat- und eine grössere Zahl kleinerer Sulfatkrystalle, beide an der Form unterscheidbar; an dem Rande der Flüssigkeit bildete vorzugsweise das letztere Salz einen sehr kleinkrystallinischen Ring (dass die Krystallisation eine gemengte ist, lassen auch die für die Untersuchung unter dem Polarisations-Mikroscop hergestellten Präparate erkennen). — Von

---

[1]) Ganz ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht ist übrigens das Chlorkalium nicht; mit dem Reichthum der Krystalle dieses Salzes an Hohlräumen hängen vielleicht Spannungszustände auch in ihnen so zusammen, dass sie das durch gekreuzte Nicols verdunkelte Gesichtsfeld etwas heller werden lassen.

dem einen der beiden Salze kann man in der aus der gemeinsamen Lösung derselben resultirenden Krystallisation so wenig vorfinden, dass es scheinen möchte, ein Theil dieses Salzes sei zusammen mit dem anderen zur Bildung der die Form des letzteren zeigenden Krystalle verwendet. In der Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Alaun und Kaliumsulfat auf dem Uhrglas findet man z. B. auffallend wenige Alaunkrystalle, sehr viele, allerdings kleine Krystalle von Kaliumsulfat, welches letztere Salz überwiegend die dendritenförmige, bei meinen Versuchen immer eingetretene Efflorescenz bildet. Aber es ist daran zu denken, wie die Löslichkeit eines Salzes durch das gleichzeitige Gelöstsein eines anderen Salzes abgeändert sein kann; in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat löst sich nur wenig Alaun (vgl. Gmelin-Kraut's Handb. d. Chemie IIa, S. 661).

In den vorbesprochenen Fällen war, dass die Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung zweier atomistisch ungleich constituirter Salze eine gemengte ist, daran erkennbar, dass die den beiden Salzen eigenthümlichen Krystallformen, in welchen sich dieselben ausscheiden, so verschiedene sind. Weniger in die Augen fallend ist das nämliche Resultat, wenn die beiden Salze im Grossen und Ganzen gleiche Krystallform besitzen. Aus einer gemeinsamen Lösung von Chlornatrium und Natriumchlorat krystallisiren nur Würfel. Schon das schwach bewaffnete Auge erkennt an einem Theil dieser Würfel Abrundung der Kanten und Abstumpfung einzelner Ecken, während andere Würfel Nichts von solcher Abänderung der hexaëdrischen Gestalt wahrnehmen lassen. Es liegt nahe, die ersteren Würfel als die dem Natriumchlorat zukommenden tetratoëdrischen Flächen zeigend zu vermuthen, die letzteren Würfel als Chlornatriumkrystalle anzusprechen, und es scheint auch, dass bei dem Ueberfliessenlassen von warmem etwas wässerigem Weingeist über die auf einem (selbstverständlich nicht paraffinirten) Uhrglas befindliche Krystallisation die ersteren Krystalle stärker angegriffen werden als die letzteren. Aber wenn nur diese Anhaltspunkte zur Anwendung kommen könnten, wäre die Sicherheit der Erkennung dieser Krystallisation als einer gemengten doch ohne Vergleich geringer, als die in allen vorher besprochenen anderen Fällen auf Grund äusserer Merkmale erlangte.

Bei diesen Versuchen — die Ergebnisse derselben bieten für Jeden, welcher sich mit Krystallisation beschäftigt hat, nichts Neues — scheinen mir verschiedene Substanzen gleichzeitig neben einander auskrystallisirt zu sein. Ob »so kleine Differenzen in der Zeit der Abscheidung stattgefunden haben, dass sie sich der Beobachtung entziehen«, muss eben um Dess willen vom experimentalen Gesichtspunkt aus ausser Betracht bleiben. Die Temperatur war allerdings nicht eine während des ganzen Krystallisationsvorgangs ganz constante, aber die Schwankungen waren klein und so allmälig, dass bei etwa stei-

gender Temperatur doch die Verdunstung des Wassers überwog; es ist anzunehmen, dass die Ausscheidung der Salze stets eine gleichzeitige war. (Die Hoffnung, welche Hr. *B. C.-B.* S. 477 bezüglich der Darstellung chemisch homogener Mischkrystalle auf Thermoregulatoren setzt, dürfte auch danach eine illusorische sein, dass kein Thermoregulator absolut constante Temperatur für eine verdampfende Flüssigkeit in allen Theilen derselben sichern kann.)

Bei Hrn. B.'s. angeblich erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von Mischkrystallen scheint Dem, was etwa von anderen Substanzen in einen Krystall Einer Substanz eingemengt gewesen sein möge, nicht alle wünschenswerthe Beachtung zugewandt gewesen zu sein. Uebrigens sind die Resultate derselben — z. B. dass die Natriumverbindungen des Chlors, der unterschwefligen Säure und der Citronensäure oder die Natriumsalze der unterschwefligen, der Phosphor-, der Salpeter-, der Bor- und der Essigsäure sich an dem Aufbau von Mischkrystallen gemeinsam nach wechselnden Verhältnissen betheiligten — sehr merkwürdig und dürfte eine genauere Beschreibung der Formen dieser interessanten Producte, als gegeben worden, wohl am Platze gewesen sein.

Herr B. hat aber auch (*C.-B.* S. 493 f.) der Literatur — diesen Berichten — eine Anzahl von Beweisen dafür entnommen, dass Mischkrystalle schon früher erhalten worden sind, ohne seiner Ansicht gemäss richtig erkannt zu werden. Die Chemiker, welche solche Krystalle erhielten, scheinen in der That sie im Allgemeinen als Krystalle, die durch Einmengungen verunreinigt seien, betrachtet zu haben; die Aussagen dieser Chemiker sind übrigens ohne Ahnung davon, für was sie Zeugniss abgelegt haben sollen, und in so fern fast alle etwas mehr nebenhin gemacht. Weniges nur in diesen Aussagen unterstützt wirklich Hrn. B.'s Behauptung, aber Manches ist sehr mit Unrecht herangezogen. Als auf die Existenz von Mischkrystallen bezüglich deutet z. B. Hr. B. auch einen Ausspruch Franchimont's (Berichte V, S. 1050), welcher für die aus Benzol in glänzenden aber bald matt werdenden Kryställchen erhaltene Dibenzyldicarbonsäure einen anderen Schmelzpunkt beobachtete als für die aus verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Wasser krystallisirte: »Vielleicht krystallisirt sie also mit Benzol zusammen«. Vielleicht haben Mehrere verstanden: nach festem Verhältniss, so wie mit Wasser; könnte das wenig über 0° flüssige Benzol nach veränderlichem Verhältniss mit genannter Säure Mischkrystalle bilden, so dürfte die Existenz solcher Krystalle von Kleisterconsistenz zu erwarten sein, wenn nämlich Flüssigkeits-Molecüle des Benzols an der Bildung derselben Antheil nähmen.

Herr B. nimmt jedoch wohl an, dass solche Molecüle des Benzols, wie sie diesen Körper bei niedrigerer Temperatur im starren Zustande zusammengefügt sein lassen, in den vermeintlichen Mischkrystallen enthalten seien. Wenigstens statuirt er Entsprechendes für das Wasser

in den Hydraten, deren Wassergehalt seiner Ansicht nach ein — doch wohl stetig — wechselnder sein kann. Er betrachtet (*C.-B.* S. 479) »einen wasserhaltigen Krystall als eine isomorphe Mischung des Wassers mit dem wasserfreien Körper«. Er weist auf schon vorher (Berichte XV, S. 1835) von ihm Ausgesprochenes hin: »Da einerseits kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolirten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisirens, den neuen Gesichtspunkten entprechend, die grossartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergiebt sich im Allgemeinen, dass die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel grösser ist, als man bisher vermuthen konnte«, und er hält es (*C.-B.* S. 479) »*für ganz gerechtfertigt*, im Wasser eine, und zwar die erste Verbindung zu erblicken, welche in allen Systemen und innerhalb dieser in den verschiedensten Formen zu krystallisiren vermag«.

Es ist die Zurückhaltung anzuerkennen, mit welcher Herr B. sich ausspricht. Es scheint, dass er mit gleichem Grund wie die wasserhaltigen Krystalle alle Verbindungen, welche Andere als solche nach festen Verhältnissen ansehen und für welche verschiedene Analysen verschiedener Präparate mehr oder weniger abweichende Zusammensetzung ergaben, als isomorphe Mischungen der Bestandtheile, schliesslich der Elemente betrachten könnte. Auch dass er für alle Körper bezüglich der Befähigung zur Annahme wesentlich verschiedener Formen Das behaupten könnte, was er für das Wasser behauptet. Eine umfassendere Ansicht in dieser Richtung ist auch schon früher vorgebracht worden, aber mein Gedächtniss lässt mich in Beziehung darauf im Stich, welches Forschers Behauptung, jeder Zusammensetzung könne jede Krystallform zukommen, Berzelius in seinem Jahresbericht zu dem Ausspruch des Bedauerns veranlasste, dass das weiteste Vorschreiten der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform zu völliger Unkenntniss führe.

Herr O. Lehmann, welcher des Herrn B. Arbeiten in der Zeitschrift für Krystallographie VIII, S. 523 ff. (*Z. K.*) besprochen hat, äussert da wie auch im Centralblatt 1883, S. 705 ff. Zweifel an der Richtigkeit der Lehren des Herrn B. unter gleichzeitiger Vindication früherer Erkenntniss von Mehrerem, was wesentlich zu diesen Lehren gehört. Einiges von ihm bezüglich der s. g. Mischkrystalle, die aus atomistisch ungleich zusammengesetzten Körpern bestehen sollen, Gesagte lässt die Ansicht erkennen, in ihnen habe man Einmengungen in feinster Zertheilung einer fremdartigen Substanz zwischen die Molecüle der einen solchen Krystall eigentlich bildenden; anderseits weist er (*Z. K.* S. 528) darauf hin, dass er bereits »die An- und Einlage-

rung einer krystallographisch und chemisch anders gearteten Substanz durchaus auf gleiche Stufe mit den s. g. isomorphen Mischungen« gestellt habe. Mit grösserer Bestimmtheit erinnert aber Herr L. (*Z. K.* S. 529) daran, dass er schon wie Herr B. die Krystallisation als eine physikalische Erscheinung aufgefasst habe und wohl unterscheide zwischen physikalischen und chemischen Molecülen.

Auch in unserer Zeit sind die Aussprüche nicht selten, die nach Etwas klingen, aber bei etwas genauerer Prüfung sich doch mindestens als ziemlich inhaltsleer erweisen.

Was heisst Das: »Das physikalische Molecül ist zu unterscheiden von dem chemischen«? Ist das chemische Molecül etwa allgemein verschieden von dem physikalischen? Für einen flüchtigen Körper ist das s. g. chemische Molecül diejenige Atomgruppe, auf deren Gewicht aus der Dichtigkeit des Körpers in der (annähernd) vollkommen elastisch-flüssigen Aggregatform geschlossen werden kann; das chemische Molecül ist da sehr auch ein physikalisches Molecül. Die in dieser Weise als Gasmolecüle ermittelten Atomgruppen sind für die betreffenden Körper auch diejenigen, in welchen als kleinsten chemische Veränderungen bei der Einwirkung anderer Körper statthaben: diejenigen, auf welche alle chemischen Veränderungen der betreffenden Körper zu beziehen sind, und desshalb nennen die Chemiker für ihre Betrachtungen diese Atomgruppen: die Gasmolecüle der flüchtigen Körper schlechthin die Molecüle derselben. Für nicht flüchtige Körper nehmen sie Dem entsprechend als Molecüle gleichfalls diejenigen Atomgruppen an, in welchen als den kleinsten die chemischen Veränderungen der betreffenden Körper statthaben. Dass die Molecüle: diejenigen Atomgruppen, aus welchen als unter sich gleichartigen kleinsten Theilchen ein wahrnehmbare Menge eines Körpers besteht und von welchen jede als ein Ganzes schwingt, für den nämlichen Körper für die verschiedenen Aggregatformen desselben ungleich schwer sind: für die tropfbar-flüssige und für die starre aus mehreren Gasmolecülen bei verflüchtigbaren Körpern zusammengefügt sind, aus mehreren den Gasmolecülen solcher Körper in eben erinnerter Weise vergleichbaren Atomgruppen bei nicht verflüchtigbaren, — Das ist doch etwas schon so lange und so oft als mindestens wahrscheinlich Betrachtetes, dass es wirklich für Herrn L. kaum nöthig ist hervorzuheben, auch er habe und schon vor Herrn B. die Sache so aufgefasst.

Was heisst Das: Die Krystallisation ist ein physikalischer, d. i. doch: sie ist kein chemischer Vorgang? Wenn ein Körper nur die Aggregatform ändert: geschmolzener Schwefel oder dampfförmiges Jod zu starrem und zwar zu krystallinischem wird, so sprechen wir allerdings von diesem Vorgang als einem physikalischen. Wenn einerseits die Molecüle des (im chemischen Sinn) nämlichen Körpers für die verschiedenen Aggregatformen ungleich schwer sind, aus ungleich

grossen Anzahlen von elementaren Atomen bestehen, und wenn anderseits die Chemie auch — wenn nicht schon jetzt, doch hoffentlich später — angeben soll, wie die atomistische Zusammensetzung der Molecüle eines Körpers in den verschiedenen Aggregatformen und innerhalb der starren Aggregatform in den s. g. verschiedenen Modificationen ist: dann ist die Krystallisation auch als ein chemischer Vorgang aufzufassen. — Aber *nicht erst dann, sondern jetzt schon liegt* Manches vor, was in Betracht ziehen lässt, ob nicht die Krystallisation ein chemischer Vorgang sein kann und wann sie Das sei. So u. A., wenn die in der Lösung eines Doppelsalzes von einander getrennten Bestandtheile desselben sich wieder zu dem auskrystallisirenden Doppelsalz vereinigen. Es mag noch dahin gestellt bleiben, ob die in verdünnterer wässeriger Lösung des Alauns bekanntlich wenigstens theilweise von einander getrennten einfachen Salze: Aluminium- und Kaliumsulfat schon in einer bis zur Sättigung concentrirten Lösung oder erst bei dem Krystallisiren derselben wieder zu Alaun zusammentreten. Aber in anderen Fällen spricht wirklich Einiges dafür, dass der Krystallisationsact zugleich derjenigen sein könne, bei welchem chemische Verbindung zweier Salze nach festem Verhältniss statt hat. Ich habe vor mehr als 40 Jahren bei der Darstellung des schön blau krystallisirten Kupfercalciumacetats mich darüber gewundert, dass aus einer die beiden einfachen Salze in dem nämlichen Mengenverhältniss enthaltenden Lösung manchmal die letzteren für sich krystallisirten, manchmal das Doppelsalz; es schien mir darauf, ob das Eine oder das Andere eintrete, die Temperatur einen Einfluss zu haben, die Bildung des Doppelsalzes auch begünstigt zu werden durch Einlegen eines Krystallfragmentes desselben in die bis zur Krystallisationsbefähigung gebrachte Flüssigkeit. Die Sache kam mir vor 6 Jahren wieder in Erinnerung, wo ich Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz befragte, ob Aehnliches in seiner Fabrik beobachtet worden sei, in welcher so viele Erfahrungen über Krystallisation gemacht werden, und ich erhielt von da in der That die Auskunft, dass je nach der Krystallisationstemperatur aus Lösungen auch anderer Doppelsalze die einzelnen Salze oder das Doppelsalz erhalten wurden. Ich gehe hier auf diesen Gegenstand und was an ihn bezüglich des Kupfercalciumacetats sich anschliessend *sonst noch bekannt ist, nicht weiter ein*, da ich denselben bald specieller zu untersuchen beabsichtige; aber an ihn zu erinnern hatte ich hier, wo es sich um die Würdigung einer absprechenden Behauptung handelt. Noch eines anderen hier sich anreihendes Falles, welcher vor Kurzem (*Bulletin de la société chimique, T.* XLI, *No.* 5) wieder der Gegenstand eingehender Erörterungen war, möchte ich dabei gedenken. Was aus einer Lösung von Natriumammoniumracemat bez.-w. einer von rechts- und linksdrehendem Natriumammoniumtartrat nach gleichen Moleculargewichten auskrystalli-

sirt, ist bedingt von den, durch die nämliche Aenderung der Temperatur in ungleicher Weise beeinflussten Löslichkeiten des Racemats und der genannten Componenten desselben, und je nach der Temperatur können diese Componenten einzeln d. i. gemengt oder können sie zu dem Racemat nach festem Verhältniss vereinigt krystallisiren; mag auch in der Lösung eine kleine Menge Racemat als noch bez.-w. schon vorhanden anzunehmen sein: in der Krystallisation manifestirt sich jedenfalls ein chemischer Act, der der Verbindung der optisch entgegengesetzten Tartrate zu dem Racemat, und es ist doch noch zu untersuchen, ob nicht bei bestimmten Temperatur- und Löslichkeitsverhältnissen der Krystallisationsact einen Einfluss auf den Verbindungsact ausübt. — Entsprechendes kann auch für die Vereinigung von anderen zwei Körpern als von zwei Salzen zu Molecular-Verbindungen statthaben. Dass z. B. ein als wasserfreies oder als ein niedrigeres Hydrat in Wasser gelöstes Salz im Moment der Krystallisation sich mit Wasser zu einem Hydrat bez.-w. einem höheren Hydrat vereinige, erscheint in manchen Fällen als sehr möglich. Für das Phosphorbromchlorid PCl_3Br_2, einen krystallinischen Körper, welcher sich nach den Beobachtungen von Wichelhaus (Liebig's Annalen, Suppl.-Bd. VI, S. 277) und Michaelis (Berichte V, S. 10) bei geringer Temperaturerhöhung zu zwei flüssigen Schichten von Phosphorchlorür und Brom spaltet, die bei Temperaturerniedrigung wieder zu jener krystallinischen Verbindung zusammentreten, sieht es so aus, wie wenn der Krystallisationsact und der Verbindungsact coïncidirten; Michaelis, welcher der Ansicht ist, dass Etwas von dieser Verbindung in Phosphorchlorür gelöst sein könne, deutet doch (Berichte V, S. 413 f.) die rasche Bildung eines noch bromreicheren krystallinischen Körpers PCl_3Br_4 aus einem Gemische von Phosphorchlorür und Brom nach dem Einwerfen eines Krystalles von PCl_3Br_2 dahin, dass der untere Theil dieses Gemisches eine übersättigte Lösung von PCl_3Br_2 in Brom sei und in dem Moment, wo durch etwas festes PCl_3Br_2 die Krystallisation dieser Flüssigkeit vor sich gehe, das Phosphorbromchlorid sich mit dem überschüssigen Brom verbinde: es krystallisire mit diesem zusammen eben so, wie ein Salz aus einer wässerigen Lösung mit Krystallwasser sich ausscheide. Ob der Uebergang aus dem verflüssigten Zustand in den starren lediglich ein physikalischer Vorgang sei oder auch ein chemischer sein könne, ist eben so wenig mit einem die Untersuchung der Frage abschneidenden Ausspruch der eben in Besprechung stehenden Art leichthin abzufertigen, als die Frage, ob der Uebergang aus einer anderen Aggregatform in die elastisch-flüssige lediglich ein physikalischer Vorgang sei. Er ist es oft: bei dem Verdampfen ohne Zersetzung. Er ist es manchmal nicht: bei der Verflüchtigung unter Zersetzung, und dann kann für den sich zeigenden chemischen Vorgang nicht die Aenderung der Aggregatform sondern

die Temperatur, bei welcher sie statt hat, das Bedingende sein (wo bei genügender Erniedrigung der Siedetemperatur durch Verkleinerung des Drucks die Verflüchtigung ohne Zersetzung statt hat), oder aber auch: der Verflüchtigungsact an sich ist zugleich ein chemischer Act (wie z B. bei dem Ammoniumcarbaminat).

Noch einige Worte darüber, Körper welcher Art gemischte oder regelmässig überwachsene Krystalle zu bilden vermögen, möchte ich mir erlauben.

Sucht man — ganz objectiv danach, was in der weitaus grössten Zahl der hierher gehörigen bez.-w. gerechneten Fälle sich findet —, was in der Regel statt hat, so ergiebt sich, dass es Körper von analoger atomistischer Constitution sind. Ausnahmen von dieser Regel hat man aber auch gefunden oder zu finden geglaubt. Als Ausnahmen abgebend betrachtet zwar wohl Keiner eine ganze Reihe von Fällen, in welchen einer einen Krystall bildenden Substanz ein Körper von anderer atomistischer Constitution beigemischt ist: dem Beryll das ihn zum Smaragd Färbende, dem Flussspath was ihn violblau, dem Quarz was ihn zum Amethyst macht u. A.; auch dann nicht, wenn der färbende Körper in beträchtlicherer Menge als in den paar eben angeführten Beispielen aber doch merklich nur eingemengt vorhanden ist (bis zu 1.5 cm. Kantenlänge messende, fast schwarze aber an verschiedenen Stellen ungleich intensiv gefärbte Salmiakwürfel in meiner Sammlung, aus direct mit Salzsäure neutralisirtem ammoniakalischem Gaswasser dargestellt, lösen sich in Wasser zu trübbrauner Flüssigkeit, in welcher das Mikroscop viele Schmutzflöckchen erkennen lässt). Aber es giebt auch viele Ausnahmen von jener Regel, welche mit allem Recht in Betracht gezogen werden, und ich selbst habe mir wiederholt Mühe gegeben, die Zahl derselben zu vergrössern. Dabei durfte ich aber doch auch mittheilen, dass einzelne Angaben sich mir auch bei öfters angestellten Versuchen nicht bestätigten, unter Anerkennung, dass ein selbst wiederholt erhaltenes negatives Resultat einem bestimmt angegebenen positiven gegenüber nicht entscheidend sein kann; zuversichtlicher durfte ich eine Angabe dann als eine irrthümliche bezeichnen, wenn sie Etwas behauptete, was von vornherein als unmöglich zu beurtheilen war und sich auch bei dem Versuche so erwies (wie z. B. die Angabe, dass Bleinitrat auf Alaun orientirt aufwachsen könne, so fern diese beiden Salze sich wechselseitig zersetzen). Eine Anzahl früher zuzugebender Ausnahmen von der Regel ist dadurch weggefallen, dass — als Folge der Berichtigung der s. g. Aequivalent-Atomgewichte zu den jetzt gültigen Atomgewichten — vielen Körpern jetzt eine andere atomistische Constitution beizulegen ist als früher. In einzelnen Fällen hat eine geschickte Abänderung der Auffassung, wie die Molecüle der einer Bildung gemischter Kry-

stalle fähigen Körper atomistisch zusammengesetzt seien, Ausnahmen beseitigt; früher galten die Molecüle von Albit und Anorthit, welche s. g. gemischte Plagioklase bilden, als atomistisch ungleich constituirt, während Tschermak, die Molecularformeln des Albits und des Anorthits so schreibend, dass darin gleich viel Sauerstoff enthalten ist, die Molecüle der an dem Aufbau dieser Plagioklase sich betheiligenden einfachen Feldspathe als atomistisch analog constituirt betrachten konnte, wo allerdings Elemente als sich isomorph ersetzend anzunehmen sind, für welche die Befähigung, Dies in einfacheren Verbindungen zu thun, nicht nachgewiesen ist.

Recht viele Fälle, welche früher als Ausnahmen von jener Regel abgebend dastanden, sind als solche beseitigt. Aber recht viele derartige Fälle liegen jetzt noch vor. Mehrere künstlich hervorzubringende, für welche theilweise eine nähere Feststellung immerhin noch wünschenswerth ist (vgl. Arzruni's Bemerkungen zu einschlägigen Angaben Wyrouboff's in Zeitschr. f. Krystallogr. VIII, S. 644) oder eine Untersuchung noch so gut wie ganz mangelt[1]); dass ich den zu berücksichtigenden Fällen die von Herrn Brügelmann beschriebenen nicht mehr zurechne, bedarf nach dem Vorhergehenden kaum meiner ausdrücklichen Erklärung. Aber namentlich im Mineralreich kommen Fälle vor, in welchen Substanzen von ungleicher atomistischer Constitution regelmässig zusammengewachsen sind, und sind die Fälle relativ zahlreich, für welche wir nicht anders sagen können, als: es sieht nach Dem, was wir jetzt wissen, gerade so aus, wie wenn Körper von ungleicher atomistischer Constitution nach veränderlichen Verhältnissen zur Bildung je eines und desselben Krystalls sich vereinigt hätten.

Soll man nun um der Ausnahmen willen die Regel aufgeben und Etwas als allgemein gültiges Gesetz formuliren, was die Regel als

---

[1]) Ich rechne dahin den Eisensalmiak: aus eisenchloridhaltiger Lösung krystallisirten Salmiak, in welchen Krystallen nach Geiger (Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem. III, S. 378) bis über 5 pCt. Eisenchlorid enthalten sein können. O. Lehmann hat (Zeitschr. f. Krystallogr. VIII, S. 438) diese Krystallisation unter dem Mikroscop beobachtet. Ich habe in meiner Sammlung stark — an verschiedenen Stellen ungleich intensiv — rothgelb gefärbte, etwas verzerrte und krummflächige Würfel bis von einigen mm. Kantenlänge. In dem Institut meines Collegen Rosenbusch gefertigte Dünnschliffe liessen die Substanz als isotrop erkennen; einzelne Partien bewirkten, ganz local, eine sehr schwache Aufhellung des dunkelen Gesichtsfeldes bei gekreuzten Nicols. Aber die Beobachtung unter dem Mikroscop zeigte auch in der Substanz zahllose mit Flüssigkeit erfüllte Hohlräume, die allerdings — bei der angewendeten Vergrösserung — nicht gerade da am Gedrängtesten zu sehen waren, wo die Färbung am Intensivsten war.

eine Möglichkeit aber auch nur als Eine von verschiedenen gleichberechtigten Möglichkeiten anerkennt? Das kann man, aber dann ist Das, was früher als Regel galt, des häufigsten Zutreffens desselben ungeachtet nicht mehr als solche gültig, und wenn man Alles als gesetzlich möglich hinstellt, giebt es zwar keine Ausnahmen mehr festzustellen oder zu deuten, aber der Reiz des Forschens wird dadurch nicht erhöht, das Vorschreiten der Forschung nicht gefördert. Und scheinbar unzweifelhafte Ausnahmen von einer Regel werden doch manchmal in überraschender Weise beseitigt; ich denke an die Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetz, welche Kohlenstoff, auch Bor und Silicium abgaben. — Danach kann es bedenklich erscheinen, Herrn Brügelmann zuzustimmen, wenn Dieser nach der Erwähnung früherer Ansichten und namentlich der in Scheerer's Lehre von der polymeren Isomorphie vorgebrachten, nach welchen atomistisch ungleich constituirte Substanzen (bez.-w. Atomgruppen) sich isomorph vertreten können sollen, und sich stützend auf seine eigenen Versuche sagt (*C. B.* S. 496): »Man wird nothwendig bei der Aufstellung von rationellen Mineralformeln, wo dies überhaupt möglich, wieder andere und zwar Scheerer's Gesichtspunkte zur Richtschnur nehmen müssen.«

Uebrigens thut Herr B. dem verstorbenen Th. Scheerer Unrecht, wenn er (a. e. a. O.) sagt, Demselben hätten für die Aufstellung seiner Lehre »nur Vermuthungen und Speculationen« zur Verfügung gestanden. In Scheerer's betreffenden Abhandlungen, namentlich auch in dem von Herrn B. citirten Aufsatz »Isomorphismus und polymerer Isomorphismus« (1850, aus dem Alten Handwörterb. d. Chem. IV, S. 149 ff.) findet sich blutswenig Speculation; es wird im Gegentheil (S. 171) erklärt, wenn es auch vor der Hand nicht glückte, zu einer klaren Anschauung von dem inneren Wesen der polymeren Isomorphie zu gelangen, so seien doch die für dieselbe sprechenden Thatsachen unabweisbar. Scheerer's Lehre war in ihrem Fundament wirklich der Ausdruck vermeintlicher Thatsachen: besonders auf Mineralvorkommnisse bezüglicher, die er für ächte Krystalle hielt und die nachher sicher als Pseudomorphosen erkannt wurden, ausserdem der damals angenommenen Atomgewichte. Eine neue Lehre stützte er auf Ausnahmen von der Regel, welche sich später als nur scheinbare erwiesen, und mit dem Wegfall dieser Ausnahmen fiel auch die auf sie gegründete Lehre.

Das Vorstehende war geschrieben, als mir die nur auf den ersten Aufsatz des Herrn Brügelmann Bezug nehmende Abhandlung von C. Marignac: *Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique (Archives des sciences physiques et naturelles, 3. période, XI, p. 399 ss.)* bekannt wurde. Marignac ist auf einem anderen Wege: durch die Analyse der aus der

gemischten Lösung zweier atomistisch ungleich zusammengesetzten Salze sich ausscheidenden Krystalle zu dem Urtheil gekommen: Herrn B.'s Beobachtungen, so weit sie richtig seien, bestätigen nur die allgemein bekannte und anerkannte Thatsache, dass bei dem Auskrystallisiren eines Salzes aus einer andere Salze in erheblicher Menge enthaltenden Lösung die sich bildenden Krystalle nicht vollkommen rein sein können, sondern immer eine kleine Menge der fremdartigen Salze, von welcher Art auch die Natur der letzteren sei, mechanisch eingeschlossen enthalten. Es sei durch diese Beobachtungen Nichts gegeben, was die durch Mitscherlich aufgestellte Grundlehre des Isomorphismus irgend wie abändern oder erschüttern könne.

Heidelberg, im April 1884.

277. A. Ladenburg und L. Schrader: Ueber Isopropylpyridine.

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an eine Mittheilung über Propylpyridine, die der Eine von uns jüngst veröffentlichte, stellen wir hier auch einige Erfahrungen über Isopropylpyridine zusammen. — Darstellung und Reinigung derselben geschehen in gleicher Weise wie dort. Auch hier entstehen 2 isomere Verbindungen, von denen die niedriger siedende der γ-Reihe angehört, während die höher siedende Verbindung wahrscheinlich ein α-Körper ist.[1])

Der Siedepunkt des γ-Isopropylpyridins liegt bei 158°, es ist in Wasser schwer löslich, sein specifisches Gewicht beträgt bei 0°: 0.9408.

Das Molekulargewicht aus der Dampfdichte berechnet führt zur Zahl 120.38, während die Theorie 121 verlangt. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	79.58	79.34 pCt.
H	9.23	9.09 »
N	11.66	11.57 »

Das Chlorhydrat bildet zerfliessliche Warzen, das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich und bisher nicht krystallisirt erhalten

[1]) Es ist dies wenigstens in der Aethylreihe so gut wie erwiesen, da dort bei der Oxydation eine Säure entsteht, deren Kupfersalz dem picolinsauren Kupfer entspricht.

worden. Das Golddoppelsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln die nach dem Trocknen bei 60° bei 79° schmelzen. Die Goldbestimmung desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
Au	42.91	42.67 pCt.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl zu einem krystallinischen aber zerfliesslichen Ammoniumjodür. Dasselbe wurde durch Schütteln mit Chlorsilber in das zugehörende Chlorhydrat und dieses in das Golddoppelsalz übergeführt. Dieses krystallisirt in hellgelben Blättern, schmilzt bei 128° und lieferte bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Au	42.00	41.4 pCt.
C	22.5	22.8 »
H	3.1	2.98 »

Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat geht das γ-Isopropylpyridin in γ-Pyridincarbonsäure über, deren Schmelzpunkt zu 303° gefunden wurde und deren Analyse mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	58.54	58.61 pCt.
H	4.33	4.06 »
N	11.54	11.34 »

Von dem höher siedenden Isopropylpyridin ist die Ausbeute geringer. Dasselbe gehört wahrscheinlich der α-Reihe an, wie schon oben bemerkt. Der Siedepunkt des α-Isopropylpyridins liegt bei 166—168°. Es unterscheidet sich von der γ-Verbindung durch einen süsslicheren Geruch und durch ein schwerer lösliches, schön krystallisirendes Platindoppelsalz, das in vierseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 206° erhalten wurde. Auch das Goldsalz krystallisirt gut.

Die Analyse der Base gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	79.05	79.33 pCt.
H	9.37	9.09 »

Das Platinsalz lieferte die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	29.3	29.5 pCt.
H	4.29	3.69 »
Pt	29.95	29.87 »

Mit Ausnahme der blauen Fluoreszens, welche bei dieser Base noch nicht beobachtet wurde, stimmen diese Angaben vollständig

überein mit den Eigenschaften des von A. W. Hofmann aus Coniin erhaltenen Conyrins.[1])

Es war daher von besonderer Wichtigkeit, auch die entsprechende Piperidinbase kennen zu lernen. Die Reduktion durch Natrium und Alkohol in der Hitze lieferte eine Base von ausgesprochenem Coniingeruch, deren specifisches Gewicht, Verhalten gegen Wasser und physiologische Wirkung, welche Hr. Prof. Falck untersuchte, durchaus den beim Coniin selbst beobachteten Eigenschaften entsprechen. Das Chlorhydrat ist wie dort strahlig krystallinisch und luftbeständig. Der Siedepunkt liegt vielleicht etwas niedriger, auch fehlt der Base die optische Activität.

Nach diesen Versuchen kann jedenfalls die Möglichkeit, dass Coniin α-Isopropylpiperidin sei, nicht bestritten werden, während ich dasselbe früher als α-Propylpiperidin aufgefasst hatte. Eine Entscheidung wird sich durch die Fortsetzung dieser Versuche ergeben; doch möchte ich noch darauf hinweisen, dass nur meine frühere Ansicht mit der Angabe über die Bildung von normalem Octan aus Coniin harmonirt. L.

---

278. C. Böttinger: Ueber Rindengerbsäuren.

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor Kurzem mittheilte erzeugt Brom in den wässerigen Auszügen der verschiedenartigsten Rindengerbmaterialien gelbe Niederschläge, welche ähnliche Eigenschaften besitzen aber in mancherlei Punkten und in der Zusammensetzung von einander abweichen. Ehe ich mich auf die Beschreibung der einzelnen Glieder einlasse, will ich das, was die Körper Gemeinsames besitzen hervorheben.

Darstellung.

Die Lohauszüge, welche zur Bereitung der Körper dienen sollen, müssen möglichst in der Kälte bereitet sein und nach dem Filtriren einige Tage stehen, bis sich kein feines Pulver, was immer der Fall ist, mehr daraus abscheidet. Auf letzteren Umstand hat man besonders dann Rücksicht zu nehmen, wenn die Gerbebrühen, wie dies bei Extracten nicht anders möglich ist, mit warmem Wasser bereitet werden

---

[1]) Diese Berichte XVII, 825.

mussten. Zur Untersuchung kamen die Auszüge folgender Gerbematerialien:

1) Eichenrinde (die ich der Uebersicht halber nochmals anführe), 2) Fichtenrinde, 3) Quebrachoholz, 4) Manglerinde, 5) Mimosarinde, 6) Hemlockrinde, 7) Chestnutoakrinde, 8) Terra japonica, sowie 9) eine mir dem Namen nach unbekannte Blätterart.

Man versetzt die Brühen unter stetem Umschütteln nach und nach mit Brom bis dieses gerade im Ueberschuss ist. Die Brühen färben sich vorübergehend missfarbig, dunkel, hellen plötzlich wieder auf und scheiden gelbe flockig-pulverige Niederschläge ab, welche abfiltrirt, gut mit Wasser, dem anfangs schwefelige Säure zugesetzt ist, ausgewaschen, hernach bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Farbe: Die getrockneten, feingepulverten bromhaltigen Körper sind gelb gefärbt, lassen sich aber doch von einander unterscheiden. Während den Bromderivaten der Eichen-Fichtengerbsäure ein mehr bräunliches Gelb zukommt, können die Bromderivate der Hemlock-Quebracho-Manglerindegerbsäure, der Blättergerbsäure röthlich gelb genannt werden im Gegensatz zu den Bromderivaten der Chestnutoak-Mimosa- und Terrajaponicagerbsäure, welche ganz licht gelb sind.

Beständigkeit: Die Bibromeichenrindegerbsäure, die Bromhemlock-, Bromquebracho- und Bromblättergerbsäure spalten bei gewöhnlicher Temperatur keine oder doch nur spurenweise Bromwasserstoffsäure ab, die anderen Bromgerbsäuren verlieren wenn sie trocken sind Bromwasserstoffsäure, anfangs ziemlich rasch, später langsam.

Bromgehalt der Niederschläge:

Eichenrinde . .	28.4 pCt.	Hemlockrinde .	43.6 pCt.
—		Blätter	44.9 »
—		Quebrachoholz	44.5 »
—		Manglerinde . .	42.15 »
Mimosa	49.36 pCt.		
Chestnutoak . . .	50.48 »		
Terrajaponica . .	53.2 »		
Fichtenrinde . . .	52.8 »		

Nach dem Bromgehalt lassen sich, wie man sieht, diese Bromgerbsäuren in drei Gruppen theilen. Auch zeigt das Verhalten der einzelnen Glieder gegen Lösungsmittel, dass diese Eintheilung keiner Modifikation bedarf. Die Stoffe sind im gewöhnlichen Aether nicht löslich, zerfliessen aber in Berührung mit demselben. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol, und alle in Eisessig.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure bei 180—190°.

Die aufgeführten Bromgerbsäuren werden sämmtlich in schwarze, kohlenähnliche Stoffe umgewandelt, welche indessen nur vollständige,

durch innere Condensation erzeugte Anhydride sind. Die Bromgerbsäuren verlieren das Brom als Bromwasserstoff, ausserdem Wasser, Kohlensäure und ein mit grüner Flamme brennendes Gas. (Dieses wird auch von der Bibromeichenrindegerbsäure geliefert; ich übersah es früher und finde mich jetzt in Uebereinstimmung mit C. Etti.)

Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin.

Die sämmtlichen Bromderivate reagiren in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin derart, dass stickstoffhaltige Substanzen entstehen, welche beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten.

Essigsäureanhydrid führt die Bromderivate der genannten Gerbsäuren in Acetverbindungen über. Die Reaktion vollzieht sich bei den bromreicheren Körpern ausserordentlich heftig und nicht ohne dass Bromwasserstoff abgespalten wird. So verlieren Bromwasserstoff die Bromderivate der Mimosa-, Chestnutoak-, Terrajaponica-, Fichten- und Manglegerbsäure. Die Acetverbindungen sind hellgelb gefärbt und lichter als die Muttersubstanzen.

Concentrirte kalte Salzsäure addirt sich nicht.

Phosphorpentachlorid erwärmt sich beim Umrühren mit den Körpern; es entweicht Salzsäure; bei nachheriger Behandlung bleiben aber Stoffe zurück, welche den angewendeten sehr ähnlich sehen.

Nachdem ich diese allgemeinen Bemerkungen vorausgeschickt habe, gehe ich an die specielle Beschreibung einiger noch nicht besprochener Derivate der Hemlockgerbsäure, der Fichtenrindegerbsäure und der Terrajaponicagerbsäure. Da ich von den anderen Rindengerbsäuren zur Zeit nicht das Material besitze um das denselben entsprechende »Roth« untersuchen zu können, so verspare ich mir die Mittheilung für später.

A. Hemlockroth.

Die klare Hemlockgerbsäurelösung wurde mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und dann längere Zeit im Trockenschrank erhitzt. Zunächst scheidet sich eine zusammengebackene, braunrothe Masse aus, später ein rothes Pulver. An den oberen Stellen der Glaswände, welche trocken werden, bildet sich ein schwarzer Ring, welcher entfernt werden muss. Hernach wird die ausgeschiedene Masse abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen, zerrieben, nochmals mit Wasser gewaschen, hernach getrocknet, endlich wiederholt mit Aether, dann mit heissem Alkohol extrahirt, so lange sich dieser durch Aufnahme von Anhydroverbindungen stark färbt, hierauf getrocknet. So gereinigt bildet das Hemlockroth, das Hauptprodukt der Reaktion, ein rothes Pulver, welches sich in den vorhin angegebenenen Flüssigkeiten nicht löst, von verdünnter, kalter Natronlauge und auch von warmer Sodalösung aufgenommen wird. Ich bemerke schon jetzt, dass der Unter-

suchung nach das mit Salzsäure bereitete Hemlockroth übereinstimmt mit dem, welches mit Schwefelsäure gewonnen wurde. Wird das Hemlockroth mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, so verliert es Wasser, Kohlensäure, Methyl in Form von Chlormethyl und verwandelt sich in einen schwarzen Stoff, der bromirt werden kann. Die röthlich gefärbte Salzsäure enthält fast nichts in Lösung.

Acetylverbindung.

Das Hemlockroth löst sich zwar nicht in Essigsäureanhydrid, verwandelt sich aber bei vierstündigem Erwärmen damit auf dem Wasserbade in die lichtbraungelbe Acetverbindung, welche nach zwei Methoden von dem überschüssigen Anhydrid getrennt wurde; einmal durch andauerndes Behandeln mit Wasser, zum andern Mal durch Auskochen mit Alkohol. Das Acethemlockroth löst sich nicht in Wasser, Essigäther und Alkohol, aber der Letztere entzieht ihm beim längeren Erhitzen Essigsäure, woher es rührt, dass die Acetverbindungen, welche mit Wasser oder Alkohol abgeschieden worden sind, nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen.

1) Die mit Wasser abgeschiedene Substanz:

0.6024 g derselben lieferten 0.2096 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 26.9 pCt. Acetyl.

2) Die mit Alkohol abgeschiedene Substanz:

0.7374 g derselben lieferten 0.2316 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 24.45 pCt. Acetyl.

0.883 g derselben lieferten 0.2773 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 24.4 pCt. Acetyl.

Die Formel $C_{20}H_{11}Ac_3O_8$ verlangt 25.3 pCt. Acetyl; die Formel $C_{20}H_{11}{}^1/_2Ac_3{}^1/_2O_8{}^1/_2$ verlangt 27.9 pCt. Acetyl. Letztere Formel entspricht vollkommen der, welche ich für die Acetverbindung des Eichenroths nachgewiesen habe; es leitet sich für das Hemlockroth die Formel $C_{20}H_{15}O_8{}^1/_2$ ab.

Bromderivate.

Zur Darstellung bromhaltiger Abkömmlinge des Hemlockroths wurde die feingepulverte Substanz in Chloroform suspendirt und vorsichtig, um starke Erhitzung zu vermeiden, Brom eingetragen. Die Reaktion vollzieht sich mit ziemlicher Heftigkeit und zweckmässig kühlt man das Gefäss durch Einstellen in kaltes Wasser. Nach mehreren Tagen, in welchen man die Substanz öfters durchrührt, ist die Reaktion vollendet. Man filtrirt das Produkt derselben ab, wäscht es mit Chloroform, nach dem Trocknen mit Wasser gründlich aus, trocknet wieder und behandelt es hernach mit Aether, welcher eine bromreiche Verbindung auflöst, eine bromärmere ungelöst lässt. Letztere wird

aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet ein bräunlich gefärbtes Pulver, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten und Alkohol leicht auflöst. In Aceton ist es zerfliesslich und auch in Essigsäureanhydrid nicht ganz unlöslich. Mit diesem Agens kann es erhitzt werden ohne Bromwasserstoff zu verlieren; schon bei Wasserbadtemperatur liefert es mit demselben ein lichtbraunes Acetderivat, welches sich nicht in Alkohol, Essigäther oder Soda und nur allmählich in Natronlauge auflöst. Beim Kochen mit Wasser und Magnesia spaltet die Acetverbindung ausser Acetyl noch Bromwasserstoffsäure ab; die Acetbestimmung fiel darum zu hoch aus.

Die Analyse des Bromderivats des Hemlockroths ergab folgendes Resultat:

0.3025 g Substanz lieferten 0.3567 g Bromsilber, entsp. 50.2 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_5O_8{}^1/_2$: 50.89 pCt. Brom.

Dem rohen bromirten Hemlockroth wurde mittelst Aether eine Substanz entzogen, welche der Pentabromverbindung in allen Stücken gleicht, aber heller gefärbt ist als diese. Sie stellt der Analyse nach siebenfach gebromtes Hemlockroth vor.

0.5241 g Substanz lieferten 0.7235 g Bromsilber, entsp. 58.76 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{20}H_8Br_7O_8{}^1/_2$: 59.3 pCt. Brom.

Aether.

Das Hemlockroth wird ätherificirt, wenn es im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Kali und Jodäthyl auf 130° erhitzt wird. Der erzeugte Aether enthält etwas Jod; löst sich nicht in Wasser oder verdünnter Natronlauge, leicht in Alkohol und wird von übermangansaurem Kali recht langsam oxydirt.

B. Abkömmlinge der Fichtengerbsäure.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Bromfichtengerbsäure ist ein ausserordentlich zersetzlicher Körper, welcher im trockenen Zustande, nach einigen Tagen schon, anfangs ziemlich rasch, später langsam Bromwasserstoff aushaucht. Das anfangs gelbe Pulver nimmt hierdurch einen trüben Ton an. Man muss behufs der Analyse des Stoffes den rechten Moment abpassen; sobald er trocken geworden ist, muss er analysirt werden. Die Brombestimmungen ergaben folgende Werthe, welche im Einklang mit der Formel $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$ stehen.

0.496 g Substanz lieferten 0.6104 g Bromsilber, entsp. 52.36 pCt. Brom.

0.7393 g Substanz lieferten 0.9231 g Bromsilber, entsp. 53.13 pCt. Brom.

0.3686 g Substanz lieferten 0.4573 g Bromsilber, entsp. 52.88 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$: 52.9 pCt. Brom.

Der Körper löst sich leicht in verdünnten Alkalien, in Alkohol, Essigäther und Eisessig, aber nur wenig in heisser Essigsäure, indessen unter beträchtlicher Erhitzung, Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung eines Acetderivats in Essigsäureanhydrid. Er reagirt in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und liefert ein stickstoffhaltiges Derivat, welches beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Concentrirte Salzsäure wandelt die Hexabromfichtengerbsäure bei 180—190° in einen schwarzen, bromfreien, bromirbaren Stoff um. Sie verliert hierbei Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser und Methyl. Brom wirkt in Chloroform nur langsam auf die Substanz ein; es entsteht ein in Aether löslicher Körper.

Das Acetylderivat ist ein gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Natronlauge erst allmählich, leicht in kaltem Aceton und Essigäther, schwierig in heissem Alkohol löst. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_5Ac_5Br_5O_{10}$, wie folgende Bestimmungen darlegen.

0.23 g Substanz lieferten 0.211 g Bromsilber, entsp. 39.0 pCt. Brom.

Berechnet für angegebene Formel: 38.6 pCt. Brom.

Beim zweistündigen Kochen mit Magnesia und Wasser verliert die Substanz nahezu 3 Moleküle Bromwasserstoffsäure.

0.45 g Substanz lieferten 0.2218 g Bromsilber, entsp. 20.9 pCt.

Berechnet für drei Bromwasserstoffe: 23.1 pCt. Brom.

Die Acetbestimmung musste daher zu hohe Resultate liefern; da 3 Atome Brom drei Acetgruppen entsprechen, so mussten drei Acetyle zu viel gefunden werden. Dies ist auch der Fall gewesen wie die Analyse zeigt.

0.6016 g Substanz lieferten bei vierstündigem Kochen mit Magnesia 0.2612 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 33.6 pCt. Acetyl.

Berechnet für $C_{21}H_8Br_5Ac_5O_{10}$: für $8Ac = 33.2$ pCt.

Fichtenroth.

Durch Kochen des Fichtenrindeauszugs mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Anhydride der Fichtenrindegerbsäure, welche im Wasser unlöslich sind. Man reinigt dieselben durch Behandeln mit Aether und Alkohol; letzterer entzieht eine nicht sehr erhebliche Menge eines ebenfalls anhydridischen Abkömmlings der Fichtengerbsäure. Die dem Eichenroth entsprechenden Körper sind in Alkohol unlöslich, aber es zeigte sich, dass die mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschie-

denen Stoffe von einander verschieden sind. Während der mit Salzsäure gewonnene Körper braun gefärbt ist, besitzt der durch Schwefelsäure abgeschiedene Körper gelbgraubraune Farbe. Der Unterschied drückt sich besonders in den Acetylderivaten aus, welche die Farbe der Muttersubstanzen und verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Die Acetbestimmung der mit Salzsäure bereiteten Substanz ergab das Resultat:

0.5848 g Substanz lieferten 0.2116 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspr. 28 pCt. Acetyl.

Berechnet für $C_{21}H_{13}{}^1/_2Ac_3{}^1/_2O_8{}^1/_2$: 27.3 pCt. Acetyl.

Die Acetbestimmung der mit Schwefelsäure bereiteten Substanz ergab das Resultat:

0.6545 g Substanz lieferten 0.2005 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspr. 23.7 pCt. Acetyl.

Berechnet für $C_{21}H_{13}Ac_3O_8$: 24.6 pCt. Acetyl.

Bromfichtenroth.

Das mit Salzsäure gewonnene Fichtenroth wurde, in Chloroform suspendirt, bei sehr niederer Temperatur mit Brom behandelt. Unter diesen Bedingungen verwandelte es sich in Pentabromfichtenroth, eine Substanz, welche sich nicht in Wasser, nur spurenweise in Essigäther, Aceton, Alkohol auflöst.

0.406 g Substanz lieferten 0.4709 g Bromsilber, entspr. 49.4 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{21}H_{12}Br_5O_8{}^1/_2$: 50 pCt. Brom.

Das Pentabromfichtenroth wird bei 30° von Brom weiter bromirt und in eine Substanz verwandelt, welche sich leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton auflöst. Ich habe dieselbe nicht weiter untersucht, weil sie, trocken geworden, Bromwasserstoffsäure abspaltet.

Durch Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 130° wird das Fichtenroth äthylirt. Der Aether löst sich leicht in Alkohol und wird von übermangansaurem Kalium schwer oxydirt.

Die Gerbsäure, welche Wasser der sogenannten Terra japonica entzieht, entspricht in ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung der Fichtenrindengerbsäure; ein Unterschied zeigt sich nur in der Farbe einiger Verbindungen. So ist die Bromterrajaponicagerbsäure ein ganz hellgelb gefärbter Stoff.

Die klare, wässrige Lösung der Terrajapanicagerbsäure liefert bei der Behandlung mit Säuren in der Wärme wesentlich in Alkohol unlösliches Roth; doch unterscheidet sich dieses in Farbe und Zusammen-

setzung, je nach Natur und Concentration der angewendeten Säure und der Temperatur, welche bei der Bereitung eingehalten wurde. Es liefert Salzsäure bei 80° in mässiger Concentration angewendet einen braungelben Stoff, welcher vier Acetylgruppen aufnimmt. Gefunden 29.72 pCt. Acetyl. Berechnet für $C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$ 29.6 pCt. Acetyl. Concentrirte Salzsäure dagegen erzeugt bei 100° einen braunen Stoff, welcher nur drei Acetylgruppen aufnimmt. Gefunden 23.56 pCt. Acetyl. Berechnet $C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3O_8$ 24.7 pCt. Acetyl. Schwefelsäure liefert unter denselben Umständen einen mehr gelben Körper, welcher ebenfalls drei Acetylgruppen aufnimmt. Gefunden 24.7 pCt. Acetyl.

Diese »Terrajaponicaroth« sind aber nicht ganz rein; bromirt man die Stoffe bei 20° Temperatur in Chloroform, so erhält man stets drei Substanzen, von welchen zwei in Chloroform unlöslich sind, während sich die dritte darin löst.

Diese letztere Substanz entsteht in nur geringer Menge; sie löst sich in Aether, Alkohol und Eisessig, krystallisirt in Nadeln, welche sich nicht in Wasser und auch nicht in Soda lösen, von letzteren aber in eine intensiv blaugrüne Substanz umgewandelt werden. Man kann diese Verbindung nicht aus den in Chloroform unlöslichen Bromderivaten des »Roths« durch weitere Behandlung mit Brom gewinnen.

Die bromirten »Roth« werden von Alkohol zerlegt in einen leicht löslichen, bromreichen, auch in Natronlauge und Soda leicht löslichen aber leicht Bromwasserstoffsäure verlierenden und dann nur noch fünf Bromatome enthaltenden Körper und in Pentabromterrajaponicaroth, welches sich zwar leicht löst in verdünnter Natronlauge, aber nur spärlich in kalter Soda. In heisser Soda löst es sich dagegen auf.

Zusammenfassung.

Die oben angegebene Untersuchungsweise entspricht vollkommen derjenigen, welche ich früher bei der Eichenrindegerbsäure (Diese Berichte XVI, S. 2712) befolgt hatte. Der Umstand, dass diese Substanz ein Methyläther ist, bedingt eine Abänderung der Formel, welche ich aus meinen Resultaten abgeleitet habe. Die Eichenrindegerbsäure erscheint jetzt als der Methyläther des Condensationsproduktes des Acetessigaldehyds mit Tannin[1]). Die oben beschriebenen Substanzen

[1]) In der Vallonia scheint der Methyläther des Tannins enthalten zu sein; darauf deutet die Bildung von Chlormethyl beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und der Acetylgehalt (ca. 38 pCt. Acetyl) der in Essigäther löslichen Acetverbindung.

enthalten die Homologen des Acetessigaldehyds. Das Methyl ist an eine Carboxylgruppe gebunden.

Wichtig ist, dass die untersuchten Roth sämmtlich eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome durch Brom ersetzen lassen. Unbestimmt bleibt die Hydroxylgruppe, welche sich bei der Bildung der »Roth« genannten Substanzen betheiligt — ist es dieselbe — ist es jedesmal eine andere? Complicirt wird der Fall noch durch die gleichzeitige »andersartige« Anhydridisirung. Aus der verschiedenen Färbung der »Roth« kann geschlossen werden, dass es nicht immer dieselbe Hydroxylgruppe ist, die Existenz isomerer »Roth« desselben Grundkörpers ist daher möglich. Keine Thatsache deutet bis jetzt darauf hin, dass die Bildung des »Roth« Folge sei des Eingriffs des in erster Phase frei gewordenen Carbonyls in die Seitenkette.

Worms a. Rh., 1. Mai 1884.

---

279. E. Dürkopf: Ueber Aldehydcollidinhexahydrür.

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut in Kiel.]

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

Aldehydcollidin wurde nach der Methode von Kraemer[1]) durch Erhitzen von Aethylidenchlorid und Ammoniak dargestellt. Dasselbe wird nach dem Verfahren des Hrn. Prof. Ladenburg[2]) reducirt, indem man es mit absolutem Alkohol versetzt und dann Natrium auf die Mischung in der Hitze einwirken lässt. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation von dem entstandenen Natriumalkoholat getrennt. Die Destillationsprodukte werden mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne eingedampft; das so erhaltene salzsaure Salz des Hexahydrürs wird durch wiederholtes Abpressen von dem nicht reducirten Collidin getrennt. Durch Kalihydrat aus diesem freigemacht, geht die Base durch Destillation mit den Wasserdämpfen über; dieselbe schwimmt als Oelschicht auf dem Wasser und wird durch Abheben von diesem getrennt. Nach dem Trocknen mit Kali fraktionirt, siedet das Hexahydrür bei circa 165°, also 15° niedriger als das Aldehydcollidin.

---

[1]) Diese Berichte III, 262.

[2]) Diese Berichte XVII, 156.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1336 g Substanz gaben 0.3676 g Kohlensäure und 0.1607 g Wasser. — Daraus berechnen sich folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
C	75.04	75.59 pCt.
H	13.36	13.38 »

Die weitere Untersuchung dieses Wasserstoffadditionsproduktes behalte ich mir vor.

280. Louis Henry: Ueber das Propargyljodür, $CH\equiv C-CH_2Jo$.

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

Diese Verbindung stelle ich auf eine bequeme Weise her durch das Einwirken von C_3H_3Br auf Natriumjodür in alkoholischer Lösung. Die Umsetzung vollzieht sich rasch, und das vollständige Ausscheiden des NaBr wird durch leichtes Erhitzen versichert. Durch den Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser alkoholischen Lösung ein bräunliches Oel. Mit Chlorcalcium getrocknet siedet dieses Rohprodukt fast vollständig unterhalb 120°.

Das Propargyljodür, C_3H_3J ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch, besitzt einen eigenartigen bitteren, stechenden und brennenden Geschmack und ist in Wasser unlöslich. Das specifische Gewicht ist 2.0177 bei 0° und siedet fast ohne Zersetzung ungefähr bei 115°.

Wie das Allyljodür enthält das Propargyljodür die Gruppe CH_2J und verbindet sich wie das Erstere leicht mit Quecksilber zu einer aus kleinen gelblichen Krystalldrüsen bestehenden Masse, aus Jodquecksilberpropargyl bestehend, C_3H_3-Hg-J.

Die Gruppe $\equiv CH$ theilt diesem Körper die bekannte Acetylenreaktion mit.

Endlich zeigt das Propargyljodür ein starkes Additionsvermögen, besonders X_2 gegenüber, wodurch die Gruppe $-C\equiv CH$ in das System $-CX=CHX$ übergeht.

Besonders leicht verbindet es sich mit Jod. Dasselbe löst sich im Beginn mit brauner Färbung auf und verbindet sich dann plötzlich bei der Einwirkung des Sonnenlichtes unter bedeutender Wärmeentwickelung. Dieses Additionsprodukt $C_3H_3J_3$ ist ein dickflüssiger Körper, der nach einiger Zeit erstarrt.

Aus Aether krystallisirt, bildet dieses Propargyltrijodür,

$$CHJ{=}{=}CJ{-}{-}CH_2J,$$

kleine farblose Nadeln von stechendem Geruch und bei 40—41° schmelzend. Es löst sich schwer im kalten Aether, leichter aber im warmen und ist auch leicht selbst im kalten Schwefelkohlenstoff löslich.

Ein Isomeres, das Monojodallylenjodür, $CH_3{-}{-}CJ{=}{=}CHJ_3$, das Additionsprodukt des Jod an $CH_3{-}{-}C{\equiv}{\equiv}CJ$, ist früher von H. Liebermann beschrieben worden; sein Schmelzpunkt liegt bei 64°.

Ich will noch schliesslich bemerken, dass die Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor auf Propargylalkohol als Hauptprodukt nicht C_3H_3J, sondern das Additionsprodukt des Joddipropargylphosphit giebt, d. h.

$$\begin{matrix} J_2C_3H_3 \\ J_2C_3H_3 \end{matrix}{>}HPO_2,$$

ein in langen, feinen Nadeln krystallisirbarer Körper von sehr stechendem Geruch und bei 48—49° schmelzend. Diese Verbindung habe ich eingehender in meiner Abhandlung über Propargylderivate beschrieben (Annales de la Société scientifique de Bruxelles 1878).

Ein ähnlicher Körper bildet sich als Nebenprodukt zugleich mit C_3H_5J bei der Einwirkung von amorphem Phosphor und Jod auf Allylalkohol.

Die in der vorstehenden Notiz constatirten Thatsachen sind seit langer Zeit von mir aufgefunden worden. Ich theile sie jetzt behufs Vervollständigung früher gemachter Angaben mit.

281. F. Brauns: Ueber die Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Nitro-β-naphtochinon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte (XVII, 906) theilt O. Korn eine kurze Notiz über das Nitro-β-naphtochinonanilid mit. Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich das genannte Nitroderivat im Anschluss an die früher mitgetheilten Versuche schon vor längerer Zeit untersucht; die Uebernahme einer technischen Stellung hat die Beendigung der Arbeit verhindert, gleichwohl dürfte die Mittheilung der erhaltenen Resultate geboten sein, da im hiesigen Institut die Arbeit wieder aufgenommen werden soll.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Nitro-β-naphtochinon entstehen zwei verschiedene Körper, je nach den Bedingungen der eine oder der andere in vorwiegender Menge. Löst man 1 Theil Nitronaphtochinon in 10 Theilen heissem Alkohol und setzt 1 Theil Anilin zu, so erstarrt das Ganze bald zu einem rothen, grünlich schimmernden Krystallbrei von Nitronaphtochinonanilid. Die abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Stehen einen gelblichen, krystallinischen Körper ab; derselbe Körper entsteht in grösserer Menge resp. allein, wenn man von vornherein Anilin im Ueberschuss anwendet und längere Zeit kocht.

Das Nitro-β-naphtochinonanilid, $C_{10}H_4(NO_2)\left\{\begin{matrix}O\\NC_6H_5,\\OH\end{matrix}\right.$ schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 246—248° (Korn 253°); in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es nur wenig löslich, aus heissem Essigsäureanhydrid lässt es sich umkrystallisiren; es ist eine starke Säure und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, in kohlensaurem Natron und Ammoniak.

Das Baryum, Calcium, Quecksilber, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich, die beiden letzteren zeichen sich durch hochrothe Farbe aus.

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge zersetzt sich das Nitronaphtochinonanilid; von salpetriger Säure wird es nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure löst es unter Bildung eines gelben Körpers; Acetylchlorid, sowie Bromwasser geben dunkelgelbe Verbindungen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	66.09	65.74	—	—	65.31 pCt.
H	3.83	3.67	—	—	3.40 »
N	—	—	10.26	9.84	9.53 »

Das gelbe Anilinderivat kann auf die oben erwähnte Weise aus dem Nitronaphtochinon dargestellt werden; reiner erhält man es, wenn das rothe Anilid oder auch das Nitronaphtochinon in Benzol suspendirt längere Zeit mit überschüssigem Anilin stehen bleibt. Durch Umkrystallisiren, am besten aus heissem Eisessig, wird es gereinigt.

Es bildet kleine, gelbe, bei 186° schmelzende Nadeln, ist in heissem Alkohol, sowie in Benzol löslich; es hat nur noch schwach saure Eigenschaften, es löst sich nicht in Ammoniak, nur schwierig in kohlensaurem Natron, in viel verdünnter Natronlauge ist es löslich.

Die Analysen des auf verschiedene Weise gereinigten Produktes führten zu der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	64.91	64.61	64.63	64.59	—	—	—	pCt.
H	4.97	4.94	4.93	5.21	—	—	—	»
N	—	—	—	—	9.78	10.15	10.12	»

	Berechnet	
C	64.43	pCt.
H	4.7	»
N	9.4	»

Danach würde sich das gelbe Anilid von dem rothen durch einen Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheiden und könnte dasselbe als Reduktionsprodukt des letzteren angesehen werden. Die Bildungsweise aus dem rothen Anilid durch Einwirkung von Anilin spricht indessen gegen diese Auffassung; es scheint vielmehr das Anilin bei der Bildung des gelben Körpers mitbetheiligt zu sein. Als gewogene Mengen des Nitronaphtochinonanilids mit Anilin bei Gegenwart von Benzol behandelt wurden, wurde mehr gelbes Produkt erhalten, als Nitroanilid angewendet worden war.

0.5 g Nitronaphtochinonanilid gaben 0.638 g gelbes Produkt,

1 g gab 1.284 g gelbes Produkt.

Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, die Natur des Körpers aufzuklären. Eine Spaltung desselben liess sich mit Natriumäthylat erreichen. Anilin wurde frei und konnte leicht nachgewiesen werden, während die alkalische Lösung einen neuen Körper enthielt, welcher auf Zusatz von Salzsäure sich in gelblich weissen Flocken abschied. Derselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, schwieriger in kaltem; in Alkohol, Aether, Eisessig ist er ebenfalls leicht löslich, es gelang aber nicht, ihn in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Er schmilzt bei 150°, wird aber schon beim Erhitzen mit Wasser flüssig.

Die Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden; sie stimmen nicht ausreichend überein, um eine Formel aufstellen zu können.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	63.61	61.75	63.96	61.96	—	pCt.
H	4.7	4.02	4.72	4.15	—	»
N	—	—	—	—	8.85	»

Dieses Spaltungsprodukt ist sehr beständig, es scheint weder von concentrirter Salpetersäure noch von Natronlauge verändert zu werden; durch Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung wird der ursprüngliche Körper nicht zurückgebildet.

In der Hoffnung, wenigstens die Molekulargrösse des gelben Anilids feststellen zu können, habe ich noch einige Versuche angestellt.

Wie das Nitro-β-naphtochinonanilid durch Einwirkung von Anilin in den fraglichen gelben Körper übergeführt wird, so dachte ich, würde auch ein Bromderivat des ersteren durch Anilin in die entsprechende Verbindung übergeführt werden und der Bromgehalt derselben zur Berechnung des Molekulargewichts ausgereicht haben.

Eine Bromverbindung lässt sich durch Einwirkung von *p*-Bromanilin auf Nitro-β-naphtochinon erhalten; sie gleicht sehr dem beschriebenen Anilid, ist aber nicht so tief roth. Der Schmelzpunkt liegt bei 245—246°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	52.35	51.47 pCt.
H	2.81	2.41 »
Br	20.82	21.44 »

Wird dieses Nitro-β-naphtochinon-*p*-bromanilid mit Alkohol und Anilin gekocht, so geht es in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Produkt aus. Dieses schmilzt nach gehöriger Reinigung bei 18° und ist völlig bromfrei; es ist identisch mit dem direkt aus dem rothen Anilid entstehenden Körper. Das Anilin hat einfach den Bromanilinrest verdrängt. Weitere Versuche, nochmals Bromanilin in die beschriebene Verbindung einzuführen oder durch Einwirkung von Bromanilin auf das Nitronaphtochinonanilid ein charakteristisches Derivat zu erhalten, ergaben unbefriedigende Resultate.

Ganz in derselben Weise wie Anilin wirken *p*- und *o*-Toluidin auf das Nitro-β-naphtochinon ein; auch hier entstehen je zwei verschiedene Verbindungen, eine rothe und eine gelbe. Das rothe *o*-Toluidinderivat schmilzt bei 240°, die gelbe Verbindung bei 144°. Die correspondirenden *p*-Toluidinderivate bei 241° und bei 222°.

Die beiden Nitro-β-naphtochinontoluidine werden vom Anilin in gelbe Verbindungen übergeführt, ohne dass der Toluidinrest verdrängt wird. Das *p*-Toluid liefert einen bei 155° schmelzenden Körper, das *o*-Toluid einen bei 154° schmelzenden. Die Untersuchung dieser letzteren Verbindungen dürfte vielleicht Aufklärung über die aus dem Nitro-β-naphtochinon entstehenden gelben Verbindungen geben.

---

282. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloïde.

[Sechste Mittheilung.]

(Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.)

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die von mir aus gefaultem Pferdefleische und jüngst auch aus gefaulter Pferdeleber dargestellte giftige Base ist wie ich in meiner letzten Mittheilung nachwiess, nichts anderes als Trimethylvinylammoniumoxyhydrat (Neurin). Ich bin nunmehr in der Lage, auch dafür strikte analytische Belege beizubringen.

Das wiederholt umkrystallisirte Platindoppelsalz der aus faulem Fleische gewonnenen Base gab folgende Werthe:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_5H_{15}NO)_2PtCl_6$
Pt	33.45	33.50	33.96 pCt.

Es geht daraus hervor, dass durch den Fäulnissprocess aus dem Cholin, dem einen Bestandtheile des Lecithin, das Neurin durch Abspaltung eines Moleküls Wasser sich bildet. Das Neurin entfaltet, wie ich bereits gezeigt habe, im thierischen Organismus eine ähnliche Wirkung wie das ihm chemisch nahestehende Muscarin, während nach Schmiedeberg das Cholin, welches ebenfalls diesen eben genannten Körpern chemisch verwandt ist, gar keine giftige Wirkung auf den Organismus ausüben soll.

Wie mich neuere Untersuchungen aber gelehrt haben, ist doch das Cholin (Trimethyläthylammoniumoxyhydrat) nicht so ungiftig wie man bisher annahm. Dieser Irrthum wird dadurch erklärt, dass es vom Cholin relativ grosser Gaben bedarf, um überhaupt giftige Wirkung zu erzielen. Die Wirkung gestaltet sich dann ebenso wie die des Neurins. Auch hier tritt als erstes Symptom Speichelfluss auf, dem dann die anderen bei dem Neurin bereits von mir geschilderten Symptome nachfolgen. Während einem 1 kg wiegenden Kaninchen ca. 0.005 g salzsauren Neurins subcutan einverleibt werden müssen, um die Vergiftungserscheinungen in typischer Weise zu Tage treten zu lassen, bedarf man beinahe 0.1 g salzsauren Cholins, um den gleichen Effekt bei einem 1 kg schweren Kaninchen gleicher Race zu erzielen. Die tödtliche Dose für ein 1 kg schweres Kaninchen beträgt vom salzsauren Neurin 0.04 g, während Kaninchen von über 1 kg nach subcutaner Applikation von 0.5 g salzsauren Cholins die Giftwirkung häufig überdauerten.

Wir sehen somit, dass bei der Fäulniss aus einer relativ weniger giftigen Substanz, dem Cholin, ein äusserst giftig wirkendes Produkt, das Neurin, entsteht, und sind nunmehr Untersuchungen im Gange,

aus dem synthetisch dargestellten Cholin durch den Fäulnissprocess das Neurin abzuspalten.

Das zu meinen Versuchen benutzte Cholin wurde theils auf synthetischem Wege nach Würtz theils aus Eidotter durch Verseifen mit Barytwasser dargestellt.

Zum Beweise, dass die von mir benutzten Präparate chemisch rein waren, gebe ich hier einige analytische Belege. Das Platindoppelsalz des auf synthetischem Wege erhaltenen Cholins enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.49	31.57 pCt.

Das aus Eigelb dargestellte Cholin gab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Pt	31.93	31.76	31.87 pCt.

Auf einen Umstand möchte ich noch hinweisen, nämlich darauf, dass das Platindoppelsalz des Cholins immer mehr oder weniger Wasser enthält, welches dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure nicht vollständig abgiebt, sondern erst bei 110° entweichen lässt. Daraus erklären sich auch manche der Widersprüche in den Analysen verschiedener Autoren, welche über diesen Gegenstand gearbeitet haben.

In dem letzten Hefte der Berichte giebt Hr. Z. Marino-Zucco, Mitglied der seit mehreren Jahren tagenden königl. italienischen Commission zur Ermittelung von Vergiftungsfällen, seiner Verwunderung Ausdruck, dass ich seinen Abhandlungen über den hier besprochenen Gegenstand keine Aufmerksamkeit geschenkt habe. Es war dies aber in der That für mich unmöglich, da das auf diese Arbeiten von Doebner hinweisende Referat, welches folgende Fassung zeigt: »Verfasser (Marino-Zucco) weist auf die Aehnlichkeit der von Selmi für die Ptomaïne beschriebenen Reaktionen mit den des Neurins hin«, in dem gleichen Hefte erschienen ist, in dem auch meine letzte, fünfte diesbezügliche Mittheilung abgedruckt sich findet. Nach Angabe des Hrn. Marino-Zucco erschien seine erste Mittheilung über diesen Gegenstand im Augustheft 1883 der Gazzetta Chimica Italiana zu einer Zeit, wo bereits vier Mittheilungen[1]) über denselben Gegenstand von mir vorlagen, und nachdem ich bereits in meiner ersten Abhandlung vom 31. Januar 1883 (Zeitschrift für physiologische Chemie) auf das Neurin als giftiges Spaltungsprodukt bei der Fäulniss aufmerksam gemacht habe.

---

[1]) 2. Mittheilung. Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. Jahrg. 1882—83, 6. April 1883, S. 36. Dritte Mittheilung. Diese Berichte XVI, 1186 (11. Mai 1883). Vierte Mittheilung. Diese Berichte XVI, 1405 (30. Juni 1883).

Demgemäss habe ich wohl Anspruch, dieses Arbeitsfeld weiterhin für mich zu reserviren. Hätte Hr. Marino-Zucco, bevor er sich auf dieses Arbeitsgebiet begab, die Arbeiten von Nencki, von Gautier und Étard, sowie meine eben citirten Abhandlungen gelesen, so hätte er sich davon überzeugen können, dass die Ptomaïne Selmi's nicht blos, wie er meint, Neurin sind.

---

283. Joseph Berlinerblau: Ueber Muscarin.

(Erste Mittheilung.)

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

Schmiedeberg und Koppe[1]) haben aus dem Fliegenschwamm zuerst das von ihnen »Muscarin« benannte Alkaloid dargestellt. Durch die später gemeinschaftlich mit Harnack[2]) ausgeführten Untersuchungen des erstgenannten Autors wurden sowohl die Zusammensetzung des Muscarins, als auch dessen nahe Beziehungen zu dem Neurin festgestellt. Nach den genannten Autoren ist das ebenfalls im Fliegenschwamm vorkommende Amanitin, sowie das Sinkalin mit dem Neurin (Cholin), $(CH_3)_3N<^{OH}_{CH_2\cdots CH_2OH}$ identisch. Das Muscarin, dessen empirische Zusammensetzung gleich $C_5H_{15}NO_3$ ermittelt wurde und das, ähnlich wie Neurin bei trockener Destillation Trimethylamin lieferte, unterscheidet sich darnach von dem letztern durch ein plus von einem Sauerstoffatom. Die nahen verwandschaftlichen Beziehungen des Muscarins zu Neurin haben endlich Schmiedeberg und Harnack, durch Ueberführung des letzteren in das erstere mittelst Oxydation, nachgewiesen. Sowohl das Chlorid des Neurins, wie auch dessen Platindoppelsalz mit conc. Salpetersäure gekocht werden zu einer, um einen Sauerstoff reicheren Base oxydirt, die nach ihrer Zusammensetzung, so wie ihren chemischen und namentlich physiologischen Eigenschaften, als identisch mit dem Fliegenschwammalkaloid erkannt wurde. Leider verläuft die Oxydation nicht ganz glatt und ist die vollkommene Trennung der Oxydationsbase von dem unveränderten Neurin schwierig. Da das Muscarin wegen seiner exquisit herzlähmenden Wirkung bei physiologischen Versuchen vielfach angewendet wird und grade die Schwierigkeit in der Beschaffung des reinen

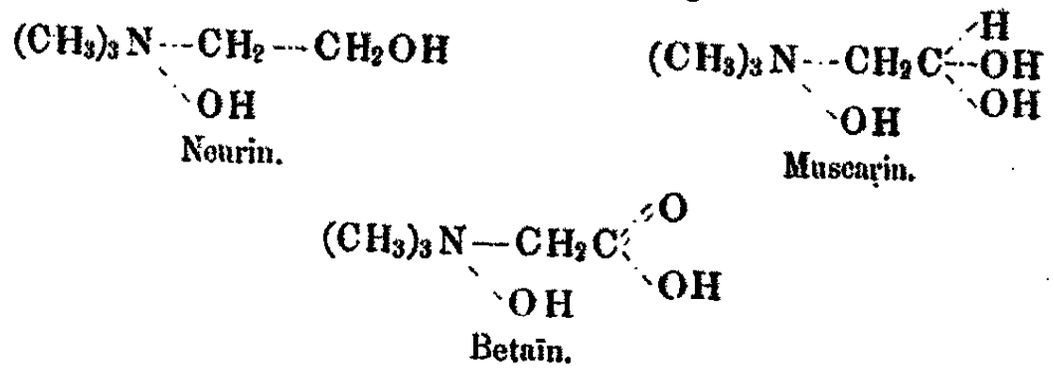
---

[1]) Leipzig 1869.

[2]) Arch. für experim. Path. und Pharmak. Bd. 4, 1875 und Bd. 5, 1876.

Alkaloides, dasselbe kostspielig machte, war es wünschenswerth durch Auffindung einer vortheilhafteren Darstellungsmethode dem Uebelstand abzuhelfen.

Nach Schmiedeberg ist das Muscarin gleich wie das Cholin eine Trimethylammoniumbase, da es beim Erhitzen Trimethylamin liefert und durch Reduktion in das Neurin zurückverwandelt wird. Er nimmt ferner an, dass die Oxydation des Neurins sich an demselben Kohlenstoff vollzieht, an dem sich das Hydroxyl befindet und folglich im Muscarin die beiden Sauerstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Diese Base würde sich demnach einerseits zu Neurin verhalten, wie Chloralhydrat zu Trichloräthylalkohol, und andrerseits zu Betaïn wie Chloralhydrat zu Trichloressigsäure.



Aldehydhydrate existiren allerdings als beständige Körper nur dann, wenn sie elektronegative Gruppen im Molekül enthalten, wie grade Chloralhydrat oder z. B. Glyoxylsäure, wesshalb auch die Constitutionsformel des Muscarins von Schmiedeberg, wenn auch wahrscheinlich, so doch keineswegs als erwiesen anzusehen ist.

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Strukturformel, habe ich auf einem ganz andren Wege eine Synthese des Muscarins zu realisiren versucht.

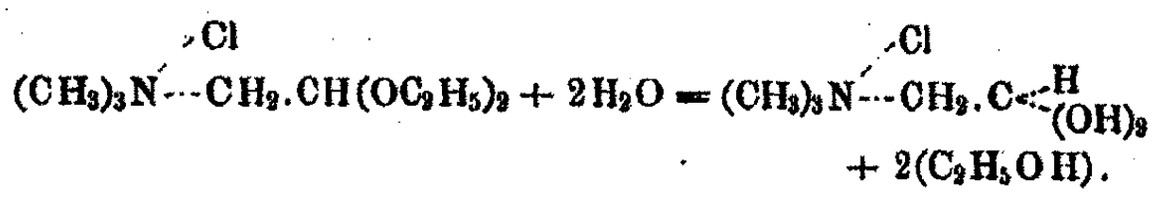
Paternò und Mazzara[1]) machten die Beobachtung, dass durch Kochen des Bichloräthers mit Alkohol das schon früher von Lieben (aus Natriumalkoholat und Bichloräther) erhaltene Monochloracetal in reichlichen Mengen entsteht. Dieser leicht zugängliche Körper schien mir für die Synthese des Muscarins besonders geeignet zu sein. Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung von Monochloracetal auf Trimethylamin zunächst das Chlorid der Ammoniumbase entstehen würde:

$$CH_2Cl\text{---}CH(OC_2H_5)_2 + (CH_3)_3N = (CH_3)_3N^{Cl}\text{---}CH_2.CH(OC_2H_5)_2,$$

welche durch Verseifung mit Alkalien Muscarin liefern müsste, entsprechend der Gleichung:

---

[1]) Gazz. Chim. III, 245.



Käuflicher Bichloräther von Kahlbaum wurde nach der Vorschrift von Paternò und Mazzara durch Kochen mit doppeltem Volumen absoluten Alkohols in Monochloracetal übergeführt und das Rohprodukt, nach der Entfernung von gebildeter Salzsäure, wiederholt fractionirt destillirt. Der zwischen 155—158° übergehende Antheil wurde besonders gesammelt. Reines salzsaures Trimethylamin ist ebenfalls von Kahlbaum bezogen worden und daraus mittelst Alkali die freie Base dargestellt. Letztere wurde entweder in langen Einschmelzröhren unter guter Kühlung condensirt oder in Alkohol aufgefangen. Das Monochloracetal habe ich mit einem Ueberschuss von Trimethylamin entweder für sich oder in alkoholischer Lösung in ein Rohr eingeschlossen und auf 100—120° erhitzt. Ueber 130° fängt eine tiefergehende Zersetzung an, indem sich bräunliche Produkte ausscheiden. Das Erhitzen musste, namentlich bei Anwendung von trockenem Trimethylamin 3—4 Tage fortgesetzt werden. Es schieden sich in diesem Falle nach und nach kleine weisse Krystalle aus, deren Menge nach dem Erkalten noch zunahm. Beim Oeffnen des Rohrs stellte sich nur ein geringer Druck ein, der von der Spannung des trocknen Trimethylamins herrührte. Bei Anwendung von alkoholischer Lösung war kein Druck vorhanden. Der Rohrinhalt wurde in beiden Fällen zur Entfernung des überschüssigen Monochloracetals und Trimethylamins mit wenig Wasserdampf destillirt. Das Destillat ist dann zur neuen Darstellung wiederum in Einschmelzröhren erhitzt worden. Der braun gefärbte wässerige Rückstand enthielt neben einer neuen Base auch kleine Mengen von salzsaurem Trimethylamin, dessen Entfernung am besten dadurch geschieht, dass man die Flüssigkeit mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Geruchs nach Trimethylamin digerirt.

Die filtrirte Lösung der Base, die an der Luft stark Kohlensäure anzieht, wurde mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade bis zur Sirupconistenz eingedampft. Eine Krystallisation erfolgt erst, wenn man diesen Rückstand mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt. Es sind dies äusserst zerfliessliche, farblose Nadeln. Mit Platinchlorid erhält man eine Fällung, welche beim Umkrystallisiren zwei Arten von Krystallformen unter dem Mikroskop zeigt: sechsseitige Tafeln und Octaëder. Die einen von den andern zu trennen gelingt durch partielle Fällung. Der erste Theil besteht alsdann aus Octaëdern, wärend der letzte vorwiegend rhombische Blätter aufweist. Bei gleicher Behandlung der Destillate von der ersten Einwirkung erhält man mit Platinchlorid fast ausschliesslich rhombische

Krystalle. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser und lassen sich aus heissem gut umkrystallisiren. Bei langsamem Auskrystallisiren entstehen makroskopische rhombische Säulen und Blätter von tief orangengelber Farbe. Sie enthalten kein Krystallwasser und können ohne Zersetzung und Gewichtsverlust bei 110° getrocknet werden. Die Analysen dieses Platindoppelsalzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0.314 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0.082 Pt,
0.2662 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0.0697 Pt.
In beiden Fällen Pt = 26.1 pCt.

II. 0.2505 g Substanz ergaben 0.1330 H_2O = 5.8 pCt. H und 0.2567 CO_2 = 27.94 pCt. C.

III. 0.4372 g Substanz lieferten 15.2 ccm N bei 707 mm Bar. und 13° C = 3.85 pCt. N.

Diese Zahlen stimmen auf das Platindoppelsalz des Additionsproduktes von Monochloracetal und Trimethylamin:

$$2\left[(CH_3)_3{<}^{N\,CH_2\,.\,CH(OC_2H_5)_2}_{Cl}\right]PtCl_4 = (C_9H_{22}O_2NCl)_2PtCl_4,$$

denn diese verlangt:

C 28.3 pCt.; H 5.76 pCt.; N 3.67 pCt.; Pt 25.95 pCt.

Das Goldsalz wurde auch dargestellt. Dasselbe krystallisirt ebenfalls rhombisch, hauptsächlich in citronengelben Nadeln, und ist noch schwerer löslich in Wasser als das Platinsalz; in Alkohol ist es leichter löslich und kann deshalb gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ich habe mich mit einer Goldbestimmung begnügt, welche 37.9 pCt. Gold ergab; die Theorie für $C_9H_{22}O_2NCl\,.\,AuCl_3$ erfordert 38.1 pCt. Gold.

Es ergiebt sich hieraus, dass in der That die Einwirkung von Monochloracetal auf Trimethylamin in dem von mir erwarteten Sinne verlaufen ist, und unter der Voraussetzung, dass die Schmiedeberg-sche Strukturformel des Muscarins richtig sei, ist die von mir erhaltene Base der neutrale Aethyläther desselben.

Oben wurde bemerkt, dass neben dem, im rhombischen System krystallisirenden Platindoppelsalz des Muscarinäthers, noch ein zweites von tesseraler Krystallform erhalten wurde. Dasselbe habe ich zur Analyse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol rein erhalten. Es bestand nur aus Octaëdern, Tetraëdern, sowie aus Durchkreuzungszwillingen. Dieses Chloroplatinat enthält kein Krystallwasser. Die Analysen des über Schwefelsäure oder bei 110° getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

I. 0.249 g Substanz enthielten 0.0807 Pt = 32.4 pCt. Pt,
0.4926 g » » 0.1583 » = 32.1 » »
0.2831 g » » 0.0911 » = 32.1 » ».
II. 0.2727 g » lieferten 0.1185 H_2O und 0.1988 CO_2
= 4.8 pCt. H und 19.9 pCt. C,
0.2706 g Substanz lieferten 0.1140 H_2O und 0.191 pCt. C
= 4.6 pCt. H und 19.2 pCt. C.

Aus den vorstehenden Zahlen lassen sich Formeln für die Chloride zweier Basen berechnen:

I. $(CH_3)_3N<^{Cl}_{CH_2C<^{O}_{H}}$ und II. $(CH_3)_3N<^{Cl}_{CH_2CH_2OH}$,

wovon also die letztere sich von der ersteren durch ein Plus von zwei Wasserstoffen unterscheidet.

Berechnet für

	$2\left[(CH_3)_3N<^{Cl}_{CH_2.C<^{O}_{H}}\right]PtCl_4$	$2\left[(CH_3)_3N<^{Cl}_{CH_2.CH_2OH}\right]PtCl_4$
C	19.6	19.5 pCt.
H	3.92	4.5 »
Pt	32.00	31.5 »

Gefunden im Mittel

C	19.55 pCt.
H	4.7 »
Pt	32.3 »

Die Formel I. ist die einer Aldehydammoniumbase, sie entspricht dem Muscarin minus Hydratwasser. Die Formel II. ist die des Neurins. Obgleich nun der gefundene Wasserstoffgehalt mehr mit der Formel des letzteren übereinstimmt, so glaube ich als sicher annehmen zu können, das die wirkliche Zusammensetzung des neuen Körpers durch die Formel $(CH_3)_3N.CH_2C<^{O}_{H}$ ausgedrückt wird und nur
Cl
vielleicht eine Verunreinigung desselben durch Muscarinäther den Wasserstoff erhöht. Das Chlorplatinat des Neurins krystallirt in rhombischen Tafeln, während das Platinsalz dieser Base stets in regulärem System erhalten wurde. Sodann wird die Base, wie ich mich überzeugt habe, durch Verseifen des Muscarinäthers mit Barythydrat erhalten. Freie Muscarinätherbase, durch Digestion des reinen Chlorides mit feuchtem Silberoxyd erhalten, wurde mit überschüssigem Baryumhydroxyd in wässriger Lösung etwa ½ Stunde gekocht, hierauf der Baryt mittelst Kohlensäure gefällt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und bis zum Syrup eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator krystallisirte das Salz in weissen,

spiessigen, sehr leicht zerfliesslichen Nadeln, welche mit Platinchlorid nur octaëdrische Formen lieferten. Die Löslichkeit, sowie die gelbe Farbe dieses Doppelsalzes stimmte mit dem vorhin beschriebenen überein. Dieses Chlorplatinat enthielt 4.6 pCt. Stickstoff. Die Theorie verlangt 4.58 pCt. Stickstoff. Diazobenzolsulfosäure, welche nach den Versuchen von Pentzold und Fischer[1]) und neuerdings von Dr. Petri[2]) fast mit allen Aldehyden intensive Farbenreaktionen zeigt, erzeugt auch in Lösungen, welche nur geringe Mengen dieser Base enthalten, ebenfalls eine hellrothe Färbung, die beim Stehen an Intensität allmählich zunimmt. Auch durch das neuerdings von Fischer als Reagens auf Aldehyde empfohlene Phenylhydrazin wird in der Lösung der Base ein geringer Niederschlag hervorgebracht.

Vor allem ist es aber die physiologische Wirkung der Base, wodurch sie sich von Neurin wesentlich unterscheidet. Während letzteres nur schwach giftige Eigenschaften zeigt, hat die von mir erhaltene Base schon in ganz minimalen Dosen eine exquisit die Thätigkeit des Herzens lähmende Wirkung. Hr. Prof. Luchsinger hierselbst hatte sowohl über die Wirkung des Muscarinäthers wie der Aldehydbase toxikologische Versuche angestellt und wird dieselben ausführlicher in Pflüger's Archiv für Physiologie beschreiben. Nach seinen Beobachtungen ist die Wirkung der beiden von mir erhaltenen Basen qualitativ fast vollständig mit der Wirkung des natürlichen Muscarins übereinstimmend, nur wirkt der Aether bedeutend schwächer. Dosen von 1—1½ cg des letzteren bewirken am Froschherzen in der Zeit von 1—2 Stunden den charakteristischen Herzstillstand, während dessen äussere Reize noch Pulsationen erzeugten. Später erfolgte eine vollständige Unerregbarkeit des Herzens, durch Atropin aber konnte die Herzthätigkeit von Neuem hervorgerufen werden. — Die Aldehydbase wirkte viel schneller und in bedeutend kleineren Dosen. 5 mg des Chlorids bewirkten beim Frosch nach circa ½ Stunde vollkommenen Herzstillstand. Bei Meerschweinchen trat ausserdem eine Verstärkung der verschiedenen Secretionen, namentlich der Thränen, und Speichelsecretion auf, sodann beschleunigte Peristaltik. Der Tod erfolgte unter fibrilären Zuckungen der Skeletmuskeln. Darnach ist die Wirkung der Base mit der des natürlichen Muscarins übereinstimmend.

Ich beabsichtige, durch Zersetzung des Muscarinäthers mittelst Baryt die neue Base in grösseren Mengen darzustellen, zunächst, um ihre Zusammensetzung endgültig festzustellen, sodann aber auch ihr Verhalten sowohl gegen Oxydations-, als Reduktionsmittel zu untersuchen; zumal sowohl in chemischer wie in physiologischer Hinsicht

---

[1]) Diese Berichte XVI. 657.

[2]) Zeitschr. für physiol. Chem. 1884, S. 291.

die Untersuchung solcher basischen Verbindungen, die in ihrem Molekül die unveränderte Aldehydgruppe enthalten, jetzt von besonderem Interesse ist. Vielleicht, dass durch Einwirkung von Monochloraldehyd auf Trimethylamin die gleiche Base erhältlich ist. Es ist dann zu erwarten, dass die Constitutionsformel des natürlichen Muscarins endgültig festgestellt sein wird.

Professor Nencki's Laboratorium in Bern.

284. J. A. Newlands: Zur Geschichte des periodischen Gesetzes.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Bezug auf die Mittheilung des Herrn D. Mendelejeff »Zur Geschichte des periodischen Gesetzes« (diese Berichte XIII, 1796) möchte ich mir erlauben, wenn auch etwas nachträglich, an meine Arbeiten auf diesem Gebiet zu erinnern. Die meisten von diesen Arbeiten erschienen in den älteren Bänden von den »Londoner Chemical News«, dürften also den deutschen Chemikern nicht allgemein zugänglich sein.

Da ich der Erste war, der dieses Gesetz, und zwar vor mehr als 19 Jahren, veröffentlichte, so fühle ich mich veranlasst, meine Priorität hervorzuheben. Dass die beiden berühmten Gelehrten, Herr Mendelejeff und Herr Lothar Meyer, viele Verdienste um die weitere Entwickelung des periodischen Gesetzes haben, wird Jedermann anerkennen; aber mit dieser Anerkennung wird keineswegs zugegeben, dass irgend Einer von ihnen das Gesetz zuerst entdeckt hat. Es ist nicht mehr als billig und liegt im Interesse aller wahren Forschung, sei dieselbe praktisch oder theoretisch, dass dem Urheber einer Entdeckung das Verdienst seiner Arbeit zukomme.

Ich möchte hier einige Auszüge aus meinen verschiedenen Abhandlungen geben, die lange vorher erschienen, ehe Herr Mendelejeff überhaupt etwas über diesen Gegenstand veröffentlichte.[1]) Erklärend muss ich aber zuerst bemerken, dass in den bis 1866 erschienenen Mittheilungen das Wort »Aequivalent« als gleichbedeutend mit »Atom« vorkommt, wobei ich stets die Cannizzaro'schen Atomgewichte an-

[1]) Herrn Mendelejeff's erste diesbezügliche Mittheilung wurde bekanntlich in der am 18. März 1869 stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft gemacht.

wendete, da die älteren Aequivalente, so wie die Gerhardt'schen, kein periodisches Gesetz erkennen liessen.

In einer Mittheilung vom 30. Juli 1864 (Chemical News X, 59) stellte ich alle Elemente in der Reihenfolge ihrer wachsenden Atomgewichte zusammen. Es war dies, so viel ich weiss, die erste Veröffentlichung dieser Art.

In einer zweiten Tabelle stellte ich ebendaselbst in horizontaler Reihe die wichtigsten Elemente zusammen, wobei ich auch für etwa noch zu entdeckende Elemente Lücken liess. So befand sich in der dreiwerthigen, mit Bor beginnenden Reihe eine Lücke unter dem Zink, welche inzwischen durch Gallium, und eine zweite Lücke unter dem Cadmium, welche nun durch das Indium ausgefüllt ist. Ferner wies ich darauf hin, dass in der Gruppe: Kohlenstoff — Silicium — Titan — Zinn ein Element mit dem Atomgewicht 73 fehle: es ist dasselbe, welches Herr Mendelejeff als Ekasilicium später voraussagte. Ich lasse hier die besagte Tabelle folgen:

			Triad.			
			Niedrigste Zahl	Mittel	Höchste Zahl	
I.		Li 7	+ 17 = Mg 24	Zn 65	Cd 112	
II.		B 11				Au 196
III.		C 12	+ 16 = Si 28		Sn 118	
IV.		N 14	+ 17 = P 31	As 75	Sb 122	+ 88 = Bi 210
V.		O 16	+ 16 = S 32	Se 79.5	Te 129	+ 70 = Os 199
VI.		F 19	+ 16.5 = Cl 35.5	Br 80	I 127	
VII.	Li 7 + 16 =	Na 23	+ 16 = K 39	Rb 85	Cs 133	+ 70 = Tl 203
VIII.	Li 7 + 17 =	Mg 24	+ 16 = Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	+ 70 = Pb 207
IX.			Mo 96	V 137	W 184	
X.			Pd 106.5		Pt 197	

In einer Mittheilung vom 20. August 1864 (Chem. News X, 94) kündigte ich eine einfache Gesetzmässigkeit und zwar mit folgenden Worten an, die ich hier in deutscher Uebersetzung citire.

»Darf ich im Anschluss an die von mir in meiner letzten Mittheilung hervorgehobenen Thatsachen noch darauf hinweisen, dass, wenn man die Elemente nach ihren Aequivalenten ordnet und einzeln numerirt, z. B. Wasserstoff 1, Lithium 2, Glucinum 3, Bor 4 u. s. w., indem man jedem Elemente mit einer neuen Aequivalentzahl eine neue Nummer giebt, für gleiche Aequivalente aber dieselbe Nummer beibehält, es sich zeigt, dass Elemente mit aufeinanderfolgenden Nummern entweder zu derselben Gruppe gehören, oder in verschiedenen

Gruppen ähnliche Stellen einnehmen, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

		No.		No.		No.		No.		No.
Gruppe	a	N	6	P	13	As	26	Sb	40	Bi	54
»	b	O	7	S	14	Se	27	Te	42	Os	50
»	c	Fl	8	Cl	15	Br	28	I	41	—	—
»	d	Na	9	K	16	Rb	29	Cs	43	Tl	52
»	e	Mg	10	Ca	17	Sr	30	Ba	44	Pb	53

Die Differenz zwischen den zwei niedrigsten Elementen einer Gruppe beträgt hier 7; oder mit anderen Worten, fängt man von einem bestimmten Element zu zählen an, so ist das achte eine Art Wiederholung von dem ersten, wie die Oktave in der Musik. Die Differenzen zwischen andern Gliedern derselben Gruppe ist oft doppelt so gross, z. B. 7 zwischen N und P, dann 13 zwischen P und As, 14 zwischen As und Sb, und wieder 14 zwischen Sb und Bi.«

In einer ferneren Mittheilung vom 18. August 1865 (Chem. News XII, 83) gab ich eine vollständige Zusammenstellung der Elemente in horizontalen Reihen, nach den Atomgewichten geordnet, und wies auf obige Gesetzmässigkeit in noch bestimmterer Weise hin. Die Stelle lautet:

»Ueber das Gesetz der Oktaven.

Ich möchte noch einmal auf einen in einer Mittheilung vom 20. August 1864 bereits berührten Punkt aufmerksam machen. Ordnet man, mit einigen geringfügigen Transpositionen, die Elemente nach ihren Aequivalenten, wie in folgender Tabelle, so erscheinen Elemente bestimmter Gruppen gewöhnlich in derselben horizontalen Linie:

No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.	
H	1	F	8	Cl	15	Co u. Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt u. Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	53
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	25	Sr	31	Cd	38	Ba u. V	45	Pb	54
Bo	4	Al	11	Cr	19	Y	24	Ce u. La	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di u. Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro u. Ru	35	Te	43	Au	49	Os	51

Es erweist sich ferner, dass im Allgemeinen die Nummern analoger Elemente um 7 oder ein Multiplum von 7 differiren; dass also die Elemente derselben Gruppe in einer solchen Beziehung zu einander stehen, als die zu einer oder mehreren Octaven gehörigen Töne

in der Musik. So sind in der Stickstoffgruppe zwischen N und P 7 Elemente, zwischen P und As 14, zwischen As und Sb 14, und zwischen Sb und Bi auch 14.

Ich möchte vorschlagen, diese eigenthümlichen Beziehungen als »Gesetz der Oktaven« vorläufig zu bezeichnen.

»Chemical News« XIII, 113 (9. März 1866) bringt dann den Bericht über einen Aufsatz, welcher von mir in der am 1. März 1866 stattgehabten Sitzung von der Chemikal Society verlesen wurde, wobei Hr. Prof. A. W. Williamson präsidirte:

»Mr. John A. R. Newlands sprach über das Gesetz der Oktaven und die Ursachen numerischer Beziehungen zwischen den Atomgewichten«. Der Verfasser beansprucht ein Gesetz entdeckt zu haben, wonach Elemente von analogen Eigenschaften eigenthümliche Beziehungen darbieten, wie sie in der Musik zwischen einem Ton und der Oktave eines Tons herrschen. Er arrangirt die bekannten Elemente, unter Zugrundelegung der Cannizzaro'schen Atomgewichte, in der Reihenfolge ihrer zunehmenden Atomgewichtszahlen von Wasserstoff = 1 bis Thorium = 231.5, wobei er aber Nickel und Cobalt, Platin und Iridium, Cer und Lanthan gleich und in dieselbe horizontale Linie setzt. Die so erhaltene Reihe von 56 Elementen bildet 8 Oktaven, und der Verfasser findet, dass hierbei Chlor, Brom, Gold, Fluor in derselben Linie auftreten, also korrespondirende Plätze in der Reihe einnehmen. Stickstoff und Phosphor, Sauerstoff und Schwefel werden ebenfalls als wahre Oktaven angesehen. Die folgende Tabelle, welche der Versammlung vorgelegt wurde, erklärt die Annahme des Verfassers:

»Elemente nach Oktaven zusammengestellt.

No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.	
H	1	F	8	Cl	15	Co u. Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt u. Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	53
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba u. V	45	Pb	54
Bo	4	Al	11	Cr	19	Y	25	Ce u. La	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di u. Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro u. Ru	35	Te	43	Au	49	Os	51

Das Gesetz der Oktaven erwarb sich aber keine Freunde. Statt dessen wurde über dasselbe nur gespottet. Bei der Diskussion in der oben erwähnten Sitzung z. B. wurde ich unter Anderem scherzhaft

[1]) Anm.: Wo zwei Elemente dasselbe Aequivalent besitzen, so erhalten sie dieselbe Nummer.

gefragt, ob ich nicht eine alphabetische Zusammenstellung der Elemente versucht hatte. Die Publikationskommission lehnte die Abhandlung ab, welche deshalb nur im Auszug in der »Chemikal News« erschien.

Am 16. März 1866, also kurz nach der obigen Sitzung, veröffentlichte ich in der »Chemical News« XIII, 130 einen Brief an die Redaktion, worin ich auf einige in der Diskussion geäusserte sachliche Einwände gegen das Oktavengesetz antwortete, und dabei die Ueberzeugung aussprach, dass die Klassification der Elemente nach dem Atomgewichte ein dauernder Gewinn für die Wissenschaft sei. Ich schrieb daselbst: »Ich habe versucht die Beziehungen zu beschreiben, welche unter den Atomgewichten der zur Zeit bekannten Elemente thatsächlich existiren, aber ich bin weit davon entfernt anzunehmen, dass die Entdeckung weiterer Elemente, oder die Revision der Atomgewichte jetzt bekannter Elemente die Existenz solcher Beziehungen dauernd umstossen würde«.

Damit schlossen sich auf einige Zeit meine Mittheilungen über das periodische Gesetz. Erst nachdem die Aufsätze der Herren Mendelejeff und Lothar Meyer die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand gelenkt hatten, schrieb ich an die »Chemical News« XXV, 252 und machte auf meine früheren Mittheilungen aufmerksam. Später verlas ich vor der Chemical Society (Sitzung vom 19. Juni 1873) eine kurze Notiz, worin ich an das Schicksal meiner früheren Abhandlung erinnerte und bat, der Gerechtigkeit halber und zur Wahrung meiner Priorität, um die Veröffentlichung der diesbezüglichen Notiz. Der Vorsitzende und damalige Präsident, Herr Prof. Odling, erklärte bei dieser Gelegenheit, dass meine erste Mittheilung deshalb abgelehnt worden sei, weil die Gesellschaft Mittheilungen rein theoretischen Inhalts prinzipiell nicht veröffentliche (vergl. Chem. XXVII, 318). In der That wurde auch diese zweite Notiz abgelehnt.

Den obigen geschichtlichen Mittheilungen möchte ich folgende Bemerkungen beifügen. Ich glaube, jeder unparteiische und sachverständige Leser wird unschwer erkennen, dass die bekannte Mendelejeff'sche Tabelle — »natürliches System der Elemente« — weiter nichts ist als mein »Gesetz der Oktaven« in etwas vollkommenerer Form ist.

Dass Herr Mendelejeff zu seinen Resultaten unabhängig von mir gelangt ist, scheint mir für die Entscheidung der Prioritätsfrage ohne Belang zu sein.

Niemand hat bis jetzt geleugnet, dass ich der Erste war, welcher die Elemente in der natürlichen Reihenfolge ihrer Atomgewichte zusammenstellte und zugleich darauf hinwies, dass bei dieser Anordnung

ein periodisches (oktavenweises) Wiederkehren ähnlicher Eigenschaften zu erkennen sei. Diese Zusamenstellung und dieser Hinweis bilden zusammen den eigentlichen Kern des periodischen Gesetzes.

So lange die Kernidee unverändert bleibt, kann die spätere Entwickelung einer Theorie an der Urheberschaft derselben nichts ändern. Die ursprünglichen Dalton'schen Atomgewichte z. B. haben mit unsern jetzigen sehr wenig Gemeinschaftliches, aber weil Dalton die Idee des Atomgewichts zuerst richtig auffasste, wird er mit Recht als der Urheber der chemischen Athomtheorie betrachtet. Parva componere magnis möchte ich meine kleinen Tabellen vom ähnlichen Standpunkt beurtheilen lassen.

Zur weiteren Benachrichtigung erlaube ich mir auf meine jetzt gesammelten Beiträge zu dieser Frage zu verweisen: »The Periodic Law« (London 1884, Spon'sche Verlagshandlung).

London, im April 1884.

285. G. Ciamician und P. Silber: Beiträge zur Kenntniss der α-Carbopyrrolsäure.

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachfolgenden beschreiben wir einige Derivate der α-Carbopyrrolsäure, die, obwohl schon seit langer Zeit bekannt, bisher noch nicht eingehender untersucht wurde.

1. Ueber die Darstellung der α-Carbopyrrolsäure aus Pyrrol.

Um aus dem Pyrrol die α-Carbopyrrolsäure zu erhalten, haben wir nach der Methode, der Senhofer und Brunner sich bekanntlich zuerst bedienten um die Carboxylgruppe in Phenole einzuführen, Pyrrol mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in geschlossenen Röhren erhitzt. 2 g Pyrrol wurden mit 8 g kohlensaurem Ammon und 10 g Wasser während 6—10 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der Röhreninhalt, der zum Theil etwas verkohlt ist, besteht nach dem Erhitzen ausser wieder auskrystallisirtem, überschüssigem, kohlensauren Ammon aus einer geringen, öligen Schicht von unangegriffenem Pyrrol und einer wässerigen, hellbraun gefärbten Flüssigkeit, die das Ammonsalz der Carbopyrrolsäure enthält. Man füllt den Inhalt der erhitzten Röhren in eine Retorte und erhitzt dieselbe im Wasserbade, um den

grössten Theil des kohlensauren Ammons und das Pyrrol zu entfernen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird genügend concentrirt, filtrirt und nach völligem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Um die Carbopyrrolsäure so bald wie möglich dem Einflusse der Schwefelsäure zu entziehen, schüttelt man einige Male schnell hinter einander mit Aether aus, verdampft dann den ätherischen Auszug und erhält so eine rothbraune, krystallinische Masse, die man einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus 35—40 g Pyrrol wurden in dieser Weise 13 g reine Carbopyrrolsäure erhalten, die sich in Allem identisch erwies mit dem von Schwanert aus dem schleimsauren Ammon dargestellten Produkte. Die Säure schmilzt bei 192° unter Zerfall in Kohlensäure und Pyrrol, wenn sie in kleinen, geschlossenen [1]) Schmelzpunktsröhrchen erhitzt wird.

Um uns bezüglich der Uebereinstimmung unserer Säure mit der von Schwanert Gewissheit zu verschaffen, haben wir die aus dem Pyrrol erhaltene und die aus dem schleimsauren Ammon dargestellte Säure in den Methyläther übergeführt; in beiden Fällen erhielten wir dieselbe bei 73° schmelzende Verbindung, die wir weiter unten näher beschreiben. Die in der angedeuteten Weise dargestellte Carbopyrrolsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2$
C	53.69	54.05 pCt.
H	4.63	4.50 »

Erhitzt man bei Darstellung der Säure die Röhren über 140°, so findet sich in der durch Umkrystallisation des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol abfallenden Mutterlauge eine geringe Menge einer in wässeriger Lösung mit essigsaurem Blei fällbaren Säure, die wohl mit der β-Carbopyrrolsäure, die man durch Einwirken von Kohlensäureanhydrid auf schmelzendes Pyrrolkalium erhält, identisch sein könnte. — Es scheint, dass beim Erhitzen der Röhren über 150° sich grössere Mengen dieser mit essigsaurem Blei fällbaren Säure bilden, uns war es jedoch nicht möglich diese Versuche weiter fortzusetzen, da bei einer über 150° gehenden Temperatur der grösste Theil der Röhren dem Drucke nicht widerstand.

2. Ueber einige Salze und Aether der α-Carbopyrrolsäure.

Von den Salzen der α-Carbopyrrolsäure kannte man bisher nur das Ammon-, Baryt- und Bleisalz; im Verlaufe unserer Untersuchung

[1]) Wir haben beobachtet, dass, wenn man die Carbopyrrolsäure in geschlossenen längeren über das Niveau des Oelbades oder der Schwefelsäure herüberragenden Schmelzpunktsröhren — oder auch in offenen Röhrchen — erhitzt, ein Theil der Säure sublimirt und dass der kleine bleibende Rückstand bis auf etwa 207° erhitzt werden kann, bevor er schmilzt.

haben wir Gelegenheit gehabt zwei andere darzustellen, deren kurze Beschreibung wir geben.

Das Kalksalz erhält man durch Versetzen einer wässerigen, kochenden Säurelösung mit Kalkmilch. Man concentrirt die Flüssigkeit, die vom überschüssigen Kalk befreit ist, durch Eindampfen auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure und erhält so kleine, weisse Schüppchen, die, über Chlorcalcium getrocknet, nicht mehr an Gewicht abnehmen.

Bei der Analyse wurden erhalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_8N_2O_4)_2Ca$
Ca	15.33	15.38 pCt.

Das einmal getrocknete Salz löst sich nur schwer wieder in Wasser. Bei der Destillation des scharf getrockneten Kalksalzes erhält man nur Pyrrol, dasselbe erhält man ebenfalls bei der Destillation eines Gemisches von Kalksalz und ameisensaurem Kalk.

Das Silbersalz fällt in Gestalt eines weissen Pulvers beim Versetzen einer wässerigen Barytsalzlösung mit salpetersaurem Silber. Sind die Lösungen stark verdünnt, so bilden sich nach einiger Zeit kleine Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NO_2Ag$
Ag	49.51	49.54 pCt.

Das Silbersalz ist wenig löslich in Wasser und kann damit gekocht und bis 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern.

Den Methyläther der α-Carbopyrrolsäure erhält man durch circa einstündiges Erhitzen des Silbersalzes mit einem Ueberschusse von Jodmethyl in geschlossenen Röhren im Wasserbade. Man verjagt den Ueberschuss des Jodmethyls und behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Den Verdunstungsrückstand krystallisirt man einige Male aus heissem Petroleumäther und erhält so bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels lange Nadeln oder grosse, abgeflachte Prismen der neuen Verbindung, die häufig leicht roth gefärbt sind und einen aromatischen Geruch besitzen. Bei der Analyse wurden erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4CH_3NO_2$
C	57.45	57.60 pCt.
H	5.82	5.60 »

Der Methyläther schmilzt bei 73°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig in Petroleumäther und Wasser.

Den Aethyläther der α-Carbopyrrolsäure erhält man in derselben Weise wie den Methyläther aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl. Der Aetherauszug des vom Ueberschuss an Jodäthyl befreiten Produktes hinterlässt nach dem Verdampfen eine ölige Flüssigkeit, die

in Benzol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Nach Verjagen des Lösungsmittels bleibt ein dickflüssiger Syrup zurück, der lange Zeit über Schwefelsäure stehen kann, ohne zu krystallisiren, der jedoch sogleich fest wird, wenn man ihn mit einem Glasstäbchen berührt. Man reinigt den Aether am besten durch Destillation; er destillirt völlig glatt bei 230—232°.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4C_2H_5NO_2$
C	60.10	60.43 pCt.
H	6.56	6.48 »

Der Aethyläther schmilzt bei 39° und siedet bei 230—232°; er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser.

3. Einwirkung von Brom auf α-Carbopyrrolsäuremethyläther.

Es schien uns von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob der Carbopyrrolsäuremethyläther ein dem Pyroschleimsäureäther ähnliches Verhalten gegen Halogene besitzt, d. h. ob er die Neigung hat, Additionsprodukte mit vier Atomen Brom zu liefern.

Unsere Versuche zeigen, dass die Carbopyrrolsäure mit Leichtigkeit drei Atome Wasserstoff gegen Brom austauscht, ohne Additionsprodukte zu geben. Löst man Carbopyrrolsäuremethyläther in heissem Wasser und lässt auf diese Lösung Brom in Dampfform einwirken, so erhält man sogleich eine weisse, flockige Fällung, die auf weiteres Einwirken von Brom mehr und mehr zunimmt, bis schliesslich der ganze Inhalt des Gefässes in einen Krystallbrei umgewandelt ist. Sobald das Brom nicht mehr absorbirt wird, filtrirt man, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus heissem Alkohol um. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_4Br_3NHCOOCH_3$
Br	66.17	—	66.30 pCt.
C	—	20.31	19.89 »
H	—	1.31	1.10 »

Die neue Verbindung ist also der Tribrom-α-carbopyrrolsäuremethyläther; derselbe schmilzt bei 209—210°, ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; nach dem Erkalten fällt er aus letzterem Lösungsmittel in Form von langen, feinen Nadeln heraus; er ist wenig löslich in Petroleumäther und Benzol, fast ganz unlöslich in Wasser, auch in siedendem.

Die Tribrom-α-carbopyrrolsäure erhält man durch Verseifen des Aethers mit Kalihydrat. Säuert man die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich lange, farblose Nadeln

aus, die durch Aether aufgenommen werden. Der Rückstand von der Aetherbehandlung wird aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5Br_3H_2NO_2$
Br	68.42	68.97 pCt.

Die Tribrom-α-carbopyrrolsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in langen um einen Punkt gruppirten Nadeln herausfällt. Die siedende, wässerige Lösung besitzt einen an Trichlor-α-carbopyrrolsäure oder Tetrachlorpyrrol erinnernden Geruch. Auf 140—150° erhitzt, zersetzt sich die Säure völlig ohne zu schmelzen.

4. Einwirkung von Acetylchlorid auf α-carbopyrrolsaures Silber.

Acetylchlorid reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf in viel Petroleumäther suspendirtes carbopyrrolsaures Silber (es wurden auf 10 g Salz circa 500 g Petroleumäther angewandt). Um die Reaktion zu vervollständigen, erhitzt man bis zum Aufkochen im Wasserbade und filtrirt die noch heisse Lösung sogleich. Der Rückstand wird noch einige Male mit neuen Mengen Petroleumäther gekocht. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösungen bleiben grau gefärbte Schüppchen zurück; man reinigt dieselben durch abermaliges Lösen in heissem Petroleumäther, filtrirt von einem geringen, unlöslichen Rückstand und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Den neuen Körper erhält man so leicht rein in Gestalt von farblosen, bei 75° schmelzenden Schüppchen. Bei der Analyse wurden gefunden:

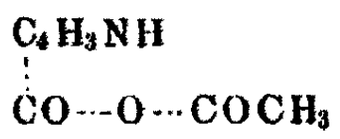
	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	54.81	54.90 pCt.
H	4.76	4.57 »

Beim Behandeln des in Petroleumäther unlöslichen Rückstandes, der hauptsächlich aus Chlorsilber besteht, mit Aethyläther kann man eine Substanz daraus ausziehen, die, mit Petroleumäther gekocht, noch eine geringe Menge des bei 75° schmelzenden Körpers giebt; der übrige Rest, genügend gereinigt, erweist sich leicht als Carbopyrrolsäure.

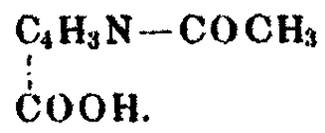
Der neue bei 75° schmelzende Körper von der Formel $C_7H_7NO_3$ wird leicht durch Wasser zersetzt. Beim Kochen mit letzterem löst er sich leicht und spaltet sich in Essigsäure und Carbopyrrolsäure; letztere kann mit Aether aus der erkalteten Lösung gewonnen und am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften leicht erkannt werden. Dieselbe Zersetzung hat auch in der Kälte statt, wenngleich langsamer. Wird der eben beschriebene Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt,

so zerfällt er in Essigsäure und Pyrocoll. Diesen Versuch führt man vortheilhafter aus, indem man den Körper in einem Strom von Kohlensäure erhitzt. Beim Schmelzen entwickelt sich Essigsäure und bei weiterem Fortsetzen des Erhitzens sublimirt die geschmolzene Masse unter Bildung von kleinen Blättchen, die alle Eigenschaften des Pyrocolls besitzen. Im Schiffchen, das die Substanz enthielt, hinterbleibt ein geringer kohliger Rückstand.

Aus den oben beschriebenen Reaktionen kann man zwei verschiedene Formeln für den in Rede stehenden Körper ableiten. Der neue Körper könnte ein gemischtes Anhydrid der α-Carbopyrrolsäure und der Essigsäure sein:



und dieses würde leicht sein Verhalten gegen Wasser erklären; oder auch eine Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure, entstanden durch molekulare Umlagerung:



Beide Formeln würden in gleicher Weise die Bildung des Pyrocolls erklären. — Wir glauben, dass die erstere Formel die wahrscheinlichste sei, um so mehr, da der weiter unten beschriebene Versuch und andere a. a. O.[1]) beweisen, dass der Imidwasserstoff sich nicht durch die Acetylgruppe substituiren lässt, wenn im Tetrolring des Pyrrols schon eine Acetyl- oder Carboxylgruppe enthalten ist. — Es bleibt noch zu beweisen, ob der oben beschriebene Körper identisch ist mit dem, der wahrscheinlich bei direkter Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Carbopyrrolsäure entsteht, und der beim Erhitzen sich spaltet in Essigsäure und Pyrocoll.[2])

5. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Carbopyrrolsäuremethyläther.

Da wir bisher noch nicht in der Lage waren, jenes intermediäre Produkt, das sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Carbopyrrolsäure bildet und das später in Essigsäure und Pyrrocoll sich spaltet, zu untersuchen, so haben wir inzwischen versucht ein Acetylderivat des Methyläthers zu erhalten, in der Hoffnung, dass

---

[1]) Ciamician und Dennstedt: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoësäureanhydrid auf Pyrrol. Diese Berichte XVII, 432.

[2]) Ciamician und Silber, Synthese des Pyrocolls. Diese Ber. XVII, 103.

die entstehende Verbindung weniger unbeständig sei. Essigsäureanhydrid wirkt auf Carbopyrrolsäuremethyläther erst bei hoher Temperatur ein. Wir haben die geschlossenen Röhren, deren jede 4—6 g Carbopyrrolsäuremethyläther mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid enthielt, während 6 Stunden auf 250—260° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man wenig Druck; der Inhalt, der schwarz und zum Theil verkohlt ist, wird in Wasser geworfen mit Soda neutralisirt, mehrmals aufgekocht und filtrirt. Die Gesammtfiltrate werden mit Aether ausgezogen, und der bleibende Verdunstungsrückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten bilden sich lange, glänzende Nadeln, (30—40 pCt. auf den angewandten Aether berechnet) die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_3$
C	57.19	57.48 pCt.
H	5.52	5.38 »

Der erhaltene Körper, der die Zusammensetzung einer Acetylverbindung des Carbopyrrolsäuremethyläthers hat, schmilzt bei 113°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie auch löslich in heissem Wasser, aus welchem Lösungsmittel er beim Abkühlen in langen, um einen Punkt gruppirten Nadeln herausfällt. Sein Verhalten ist jedoch nicht das einer wahren Acetylverbindung des Carbopyrrolsäuremethyläthers, denn er enthält noch ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom. Versetzt man nämlich eine warme wässrige Lösung des Körpers mit salpetersaurem Silber unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak, so erhält man eine weisse Fällung, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_8NO_3Ag$
C	—	34.96	35.04 pCt.
H	—	3.13	2.92 »
Ag	39.66	—	39.42 »

Die Existenz einer Silberverbindung eines Acetylderivates des Carbopyrrolsäuremethyläthers beweist nach unserm Dafürhalten, dass der Imidwasserstoff der Carbopyrrolsäure noch frei und dass die Acetylgruppe in den Ring eingetreten ist. Wir nennen daher diesen Körper »Pseudoacetyl-α-Carbopyrrolsäuremethyläther«, in derselben Weise wie »Pseudoacetylpyrrol«[1]) jene Acetylverbindung des Pyrrols genannt wurde, die noch ein durch Silber ersetzbares

[1]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 2348.

Wasserstoffatom besitzt. Wir glauben, dass dem neuen Körper folgende Constitution zukomme:

$$CH_3CO\text{---}C_4H_2NH$$
$$|$$
$$COOCH_3.$$

Durch Verseifen der eben beschriebenen Methylverbindung gelangt man zur Pseudoacetyl-α-Carbopyrrolsäure. Man kocht den Aether einige Zeit mit überschüssiger Kalilauge in einem Kölbchen, säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, und zieht die neue Säure mit Aether aus. Das erhaltene Produkt wird sodann zu weiterer Reinigung aus siedendem Toluol umkrystallisirt. Beim Abkühlen bilden sich kleine glasglänzende Blättchen von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	54.75	54.90 pCt.
H	4.85	4.58 »

Die Pseudoacetyl-α-Carbopyrrolsäure schmilzt bei 186°, ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, wenig löslich in siedendem Benzol und Toluol und unlöslich in Petroleumäther. Gelinde in einem Röhrchen erhitzt, schmilzt sie zunächst, sodann sublimirt sie. Rasch erhitzt zersetzt sie sich.

Eine wässrige Säurelösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung.

Das Silbersalz ($C_7H_6NO_3Ag$) ist ein weisses Pulver, das man beim Versetzen einer Ammoniaksalzlösung mit Silbernitrat erhält. Es ist wenig löslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6NO_3Ag$
Ag	41.93	41.54 pCt.

Das Bleisalz erhält man in Form von glänzenden Nadeln beim Behandeln einer wässrigen Säurelösung mit essigsaurem Blei.

Das Kalksalz $(C_7H_6NO_3)_2Ca + 7H_2O$, durch Sättigen einer wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grossen farblosen luftbeständigen Prismen, die ihr Krystallisationswasser völlig beim Liegen über Schwefelsäure verlieren.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_6Ca + 7H_2O$
H_2O	26.76	26.49	26.81 pCt.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_6NO_3)_2Ca$
Ca	11.20	11.63 pCt.

Bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Lösung dieses Salzes erhält man leicht wohl ausgebildete Krystalle, die von Hrn. G. La Valle

krystallographisch bestimmt wurden. Derselbe theilte uns Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 1.55785 : unbestimm. : 1.

α = 78° 56′	ξ = 107° 59′ 42″
β = 59° 35′	η = 123° 18′ 32″
γ = 98° 10′	ζ = 73° 36′.

Beobachtete Formen: (100), (001), (010), ($\bar{1}$01), ($\bar{5}$04).

Combinationen: (100)(001)(010)($\bar{1}$01)($\bar{5}$04), (100)(001)(010)($\bar{1}$01).

Winkel	Gemessen	Berechnet
001 : 010	78° 56′	*
001 : 100	59° 35′	*
100 : 010	98° 10′	*
001 : $\bar{1}$01	81° 25′	*
$\bar{1}$01 : 010	72° 22′	72° 21′ 54″
$\bar{1}$00 : $\bar{5}$04	72° 10′	71° 27′ 16″.

Spaltbarkeit undeutlich, obwohl einige Krystalle eine Bruchfläche auf der Zone (100 : 001) zeigen.

Der Habitus der Krystalle zeigt immer die Combination der drei Pinakoiden, einige sind mehr entwickelt nach der Richtung der y-Axe, andere nach der z-Axe. Die Fläche ($\bar{1}$01) ist in der Regel gut entwickelt, während die andere ($\bar{5}$04), die man seltener findet, nur schwach angedeutet ist.

Roma, Istituto chimico, März 1884.

---

286. W. Merz: Ueber Dimethylchinaldin.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr J. Berend machte in dem Hefte No. VI, S. 653 dieser Berichte eine vorläufige Mittheilung über eine Verbindung, welche durch Wechselwirkung von *o*-Xylidin, Aldehyd und Salzsäure entstanden ist und mithin zu der von Döbner und von Miller aufgefundenen Klasse von Verbindungen gehört, die mit dem Namen der Chinaldine belegt worden sind.

Ich habe nun diese Reaktion mit Zustimmung genannter Herren schon vor längerer Zeit auf die Xylidine ausgedehnt und leite von

dieser Zustimmung meine Berechtigung ab, auch ferner auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten.

Die von mir bei der Analyse der erhaltenen Basis gefundenen Zahlen stelle ich hier den theoretisch berechneten gegenüber.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N$	Gefunden
C	83.72	83.43 pCt.
H	8.14	8.61 »
N	8.14	8.42 »

Das Platinsalz krystallisirt in mikroskopischen büschelförmig verwachsenen Nädelchen.

Die Platin-Bestimmung ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{14}N(HCl)_2\ PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.08	26.28 pCt.

Ich behalte mir vor, seiner Zeit ausführlicher über die erhaltenen Körper zu berichten.

München, Chem. Laboratorium d. techn. Hochschule, 7. Mai 1884.

287. Benvenuto Rizza und A. Butlerow: Ueber das Asaron.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neben anderen Arbeiten haben wir das Asaron zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht in der Absicht, die chemische Natur der Substanz aufzuklären. Obgleich wir noch nicht zu unserem Ziele gelangt sind, glauben wir doch die ersten Ergebnisse unserer Versuche veröffentlichen zu müssen, um uns das Recht zu sichern, ungestört weiter zu arbeiten.

Von Görz (1814) entdeckt, dann von Lassaigne und Feneulle und später von Gräger (1830) ausführlicher untersucht wurde das Asaron von Blanchet und Sell (1833) zum ersten Mal analysirt. Blanchet und Sell gaben ihm die Formel $C_8H_{11}O_2$. Später (1845) wurde es von C. Schmidt analysirt, der für das Asaron die Formel $C_{20}H_{26}O_5$ aufstellte und dasselbe krystallographisch untersuchte. Die Dampfdichte zu bestimmen gelang ihm nicht. Unsere Analysen stimmen mit denen von Blanchet, Sell und Schmidt überein, aber die Dampfdichtebestimmungen führen zur Formel $C_{12}H_{16}O_3$.

Das reine Asaron schmilzt vollständig bei 59° und siedet bei 296°; in nicht allzugrossen Mengen lässt es sich ohne Zersetzung destilliren.

Es löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in zarten Nadeln und Blättchen. In Alkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure ist das Asaron leicht löslich, sein spec. Gewicht bei 18° ist = 1,165. In reinem Zustande besitzt es keinen Geruch und einen nur schwach beissenden Geschmack.

Die oben angeführte Formel von Asaron wird auch durch die Bildung eines krystallinischen Bromadditionsproduktes $C_{12}H_{16}Br_2O_3$ bestätigt, welches auf die ungesättigte Natur des Asarons hinweist. Dieses Produkt erhält man leicht beim vorsichtigen Zusetzen einer entsprechenden Menge Brom zu dem in Kohlenstofftetrachlorid aufgelösten Asaron und beim Verdunsten der erhaltenen Lösung in einem Kohlensäurestrom.

Das Asaron scheint einen dreifach methoxylirten Körper darzustellen: durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoff werden aus einem Molekül desselben mehr als 2 Moleküle Methyljodid abgespalten und es bildet sich zugleich ein harziger in Alkalien und Alkohol löslicher Körper.

In essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat behandelt erzeugt das Asaron einen krystallinischen Körper, der sich ziemlich leicht in siedendem Wasser löst und aus dieser Lösung mit grosser Leichtigkeit in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Der von Gräger erwähnte Asarit existirt nicht und ist nichts weiter als in feinen Nadeln krystallisirtes Asaron.

St. Petersburg, den $\frac{\text{25. April}}{\text{7. Mai}}$ 1884.

---

288. K. Mainzer: Phenäthylverbindungen.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Herr Paucksch bespricht in diesen Berichten XVII, 767 unter anderen Abkömmlingen der Phenäthylamine (Amidoäthylbenzole) auch den Di-*p*-phenäthylschwefelharnstoff.

Dieser Körper ist nun sammt etlichen weiteren Phenäthylverbindungen schon von mir vor einiger Zeit und zwar gleichfalls in diesen Berichten (XVI, 2019) beschrieben worden, was aber Herr Paucksch trotzdem hat übersehen können.

Noch sei erwähnt, dass das von den Herren Benz, Calm und anderen Herren benutzte Verfahren, um aus aromatischen Basen durch Erhitzen mit Alkoholen und Chlorzink alkylirte primäre Amine dar-

zustellen, diese primären Amine sofort liefert, also ohne dass Zwischenprodukte auftreten. Das Verfahren erinnert durchaus an die Synthese im Kern alkylirter Phenole nach Liebmann[1]) und lässt sich keinenfalls, wie Herr Paucksch dies thut, als eine Modification der bekannten A. W. Hofmann'schen Methode bezeichnen, nach der ja aromatische nicht primäre Amine durch sogenannte Verschiebung von Alkoholradikalen im Molekül in isomere primäre Amine übergeführt werden.

---

289. Br. Lachowicz: Ueber die successive Ersetzung der Ketonchloratome durch Wasserstoffatome.

(Eingegangen am 8. Mai.)

In einer, im Journal f. pr. Ch., B. 28, S. 168, veröffentlichten Arbeit habe ich mitgetheilt, dass das Dichlorphenanthron unter gewissen Bedingungen seine Chloratome successive gegen Wasserstoffatome austauschen kann, namentlich, dass man aus der Verbindung von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdots CCl_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4 \cdots CO \end{array}$$

Verbindungen $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdots CHCl \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4 \cdots CO \end{array}$, $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdots CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4 \cdots CO \end{array}$

leicht erhalten könne. Ein solches Verhalten des Dichlorphenanthrons konnte a priori vorhergesehen werden und in eben dieser Richtung wurde die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel studirt. Fände sich ein solches Mittel, dessen reducirende Wirkung nach Belieben geregelt werden könnte von der Zeit an, in welcher es zu wirken beginnt, so lässt sich vorhersehen, dass beide Reduktionsprodukte gesondert erhalten werden können. Beim Austausch eines Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom wird eine bestimmte chemische Energie verbraucht; der gebildete neue Körper bedarf zum Austausch seines zweiten Chloratoms einer Energie, die jedenfalls verschieden ist von der vorigen. Das Verhalten der Ketonchloride gegen Alkalien, sowie die Schwierigkeit, mit welcher man dieselben in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit in reinem Zustande erhält, lässt annehmen, dass das

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1842.

eine Chloratom in diesen Chloriden viel leichter abgetrennt werden kann, als das andere. Mit derselben Wahrscheinlichkeit lässt sich annehmen, dass die zum Austausch eines Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom nöthige chemische Energie geringer sein müsse als die Energie, welche beim Austausch des zweiten Chloratoms verbraucht wird, was wirklich durch Experimente bestätigt wurde. Es blieb nur die Anwendung eines solchen Reduktionsmittels übrig, dessen Wirkung insofern geregelt werden könnte, dass die bei der Darstellung des ersten Reduktionsproduktes hervorgerufene chemische Energie nicht auch das zweite Chloratom ersetzte.

Es zeigte sich nach vielen Untersuchungen, dass man mit Anwendung der Essigsäure und Eisenfeile am besten zum Ziele gelangt. Dieses Reduktionsmittel wirkt bei der gewöhnlichen Temperatur gar nicht ein; erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwickelung des Wasserstoffs, dessen Wirkung desto energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, dass sofort beide Chloratome ausgetauscht werden.

Die Reduktion des Dichlorphenanthrons hat ergeben, dass die Ersetzung eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung des Produktes weiterer Reduktion. Erst nach längerer Einwirkung wird ein Theil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reducirt, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100° auf 110° steigert.

Die Resultate, welche ich bei der Reduktion des Dichlorphenanthrons erhalten hatte, veranlassten mich, diese Untersuchungen auch auf andere Ketonchloride auszudehnen.

Die Bemühungen, das analoge Dichlorderivat des Anthrachinons darzustellen, blieben erfolglos, und ich beschäftigte mich zunächst mit dem Dichlorbenzil, dessen Struktur noch der des Dichlorphenanthrons am nächsten steht. Das Dichlorbenzil wurde auf die von Zinin[1]) angegebene Weise dargestellt. Aus Aether umkrystallisirt, schied es sich in farblosen dicken Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 61° gefunden wurde und nicht bei 71°, wie es Zinin, wahrscheinlich aus Versehen, angegeben hat. Die Elementaranalyse des bei 61° schmelzenden Dichlorbenzils bestätigte seine chemische Reinheit. Es wurden nämlich

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.32	26.78 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 177.

Viele Untersuchungen, welche das Feststellen der Bedingungen der successiven Reduktion des Dichlorbenzils zum Ziele hatten, ergaben, dass die Chloratome dieser Verbindung, eines nach dem anderen, ebenso leicht, wie die des Dichlorphenanthrons, ausgetauscht werden können. Folgendes Verfahren hat sich als das vortheilhafteste erwiesen: Reines Dichlorbenzil wird in mässig verdünnter Essigsäure (3 Th. Essigsäure auf 1 Th. Wasser) gelöst und auf 70—80° erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Je höher die Temperatur, desto kürzerer Zeit bedarf es zum Austausch eines Chloratoms. Am leichtesten gelangt man zum Ziele, wenn man mit kleinen, 5 g nicht übersteigenden Portionen des Dichlorbenzils operirt, zu dessen Reduktion eine bis zwei Minuten gänzlich hinreichend sind. Sobald die Reduktion eingetreten, wird die heisse Lösung durch ein Faltenfilter in Wasser filtrirt, wobei das neugebildete Produkt in Oeltröpfchen sich abscheidet. Man extrahirt mit Aether, destillirt den letzteren ab, und erwärmt zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade, um das Produkt von beigemengter Essigsäure zu befreien. Ist die Reduktion gut ausgeführt, so erhält man eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, die Zusammensetzung des Benzoinchlorides hat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}OCl$
Cl	15.60	15.40 pCt.

Das gebildete Benzoinchlorid krystallisirt erst unter 0°, löst sich in jedem Verhältniss in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ist aber in Alkalien unlöslich. Die Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet es von dem Monochlorphenanthron, welches in Alkalien löslich ist. Kalilauge wirkt erst nach längerem Erwärmen ein. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung harziger Produkte, indem Salzsäure frei wird. Wird das Benzoinchlorid längere Zeit und bei höherer Temperatur reducirt, so geht es quantitativ in Desoxybenzoin über. Die letztere Verbindung unterliegt schon nicht mehr der Einwirkung des angewandten Reduktionsmittels, während andere Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, oder Natriumamalgam, das Desoxybenzoin nach Limpricht und Schwanert[1]) in das Pinakon, $C_{28}H_{26}O_2$, verwandeln. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, oxydirt sich das Benzoinchlorid zu Benzil.

Dauerte die Reduktion des Dichlorbenzils zu lange oder zu kurz, so erhält man das Monochlorprodukt im ersten Falle mit Desoxybenzoin, im zweiten mit Dichlorbenzil verunreinigt, und es ist unmöglich, mittelst Krystallisation aus Lösungsmitteln die Beimengungen zu entfernen. Dies lässt sich aber bewirken, wenn man die mit Aether

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 59.

extrahirte und zuletzt von Essigsäure befreite ölige Flüssigkeit bei der Temperatur von 0° einige Zeit stehen lässt. Es scheiden sich alsdann die aufgelösten Beimengungen krystallinisch ab.

Obwohl die Reinigung dieser Verbindung grössere Schwierigkeiten darbietet, als die des Chlorphenanthrons, so lässt sich dennoch dieser Weg zur Darstellung der Monochloride mit Nutzen anwenden, um so mehr, als er manchmal der einzige sein kann, um zu diesen Körpern zu gelangen. Man erhält die Monochloride fast quantitativ, ohne Beimengungen secundärer Produkte, wenn nur vorerst die Bedingungen ihrer Bildung genau festgestellt sind.

Das Benzoinchlorid glaubte ich noch auf eine andere Weise erhalten zu können, und zwar durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzoin. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Benzoin in Benzollösung mit der nöthigen Menge von Phosphortrichlorid einige Zeit auf dem Wasserbade mit aufgerichtetem Kühler erwärmt wurde. Anstatt aber des erwarteten Benzoinchlorids wurde in reichlicher Menge ein weisser krystallinischer Körper erhalten. Dieser Körper schmilzt bei 185°, löst sich weder in Alkalien noch Säuren und sehr schwer in Alkohol. Vorläufige Proben haben darin keinen Chlor-, dagegen aber Phosphorgehalt erwiesen. Phosphortrichlorid unter denselben Bedingungen wirkt auch auf Phenanthrenchinon ein, wobei sich ebenfalls, wie ich schon früher berichtete (diese Berichte XVI, 332) eine phosphorhaltige Verbindung bildet. Ueber diese beiden Verbindungen hoffe ich nächstens berichten zu können.

Die successive Reduktion des Dichlorphenanthrons, sowie des Dichlorbenzils, hat ergeben, dass der Wasserstoff in statu nascendi beide Chloratome nicht gleichzeitig angreift, sondern dass seine Einwirkung sich vorzugsweise gegen das eine Chloratom richtet. Der Umstand aber, dass unter bestimmten Bedingungen sich nur das Monochlorprodukt bildet, spricht dafür, dass die zwei Chloratome nicht mit derselben Kraft mit dem Kohlenstoffatom verbunden sind.

Es war noch die Frage zu beantworten, wie sich die Chloratome in den Chloriden der Diketone verhalten werden; ob namentlich der Wasserstoff in statu nascendi das eine Chloratom in einer Chlorketongruppe ersetzen kann, oder ob er beide Gruppen gleichzeitig angreift.

Der Versuch wurde mit Tolantetrachlorid, als einer mir am leichtesten zu beschaffenden Verbindung, ausgeführt. Das Tolantetrachlorid lässt sich quantitativ erhalten, wenn man das Dichlorbenzil mit Pentachlorphosphor in Phosphoroxychloridlösung in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erwärmt.

Die Einwirkung des Wasserstoffes (aus Eisenpulver und Essigsäure) auf Tolantetrachlorid wurde unter verschiedenen Bedingungen studirt, von 90° angefangen bis zur Siedetemperatur der Essigsäure. Es ergab sich, dass der in der angegebenen Temperatur sich ent-

wickelnde Wasserstoff je ein Chloratom in jeder Chlorketongruppe wegreisst, dass aber seine Energie unter diesen Bedingungen zu schwach ist, um nach Entfernung der Chloratome die doppelte Condensation der Kohlenstoffatome zu verhüten. Man erhält nämlich anstatt des erwarteten Dichlorstilbens:

$$C_6H_5 \cdots CHCl \cdots CHCl \cdots C_6H_5,$$

das Tolandichlorid:

$$C_6H_5 \cdots CCl = CCl \cdots C_6H_5.$$

Die Reaktion verläuft glatt und quantitativ. Das Tolantetrachlorid wird in concentrirter Essigsäure aufgelöst und auf dem Wasserbade oder auch bis zum Sieden erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Da das Tolandichlorid unter diesen Bedingungen weiterer Reduktion nicht unterliegt, so ist es einerlei, ob die Reduktion längere oder kürzere Zeit dauert. Man filtrirt in Wasser, sammelt den Niederschlag auf dem Filter und krystallisirt aus Eisessig um. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst das α-Tolandichlorid in grossen, rhombischen Tafeln aus. In der Lösung bleibt das β-Tolandichlorid, welches in langen, bei 63° schmelzenden Prismen krystallisirt, und dessen Menge wenigstens fünfmal grösser ist, als die des α-Tolandichlorids. Alle anderen Eigenschaften des erhaltenen Produktes erwiesen die Identität mit Tolandichlorid. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}Cl_2$
Cl	28.40	28.51 pCt.

Die früheren Arbeiten Zinin's[1]), sowie die neuesten von Onufrowicz[2]) ergaben, dass Tolantetrachlorid, mit Zink oder Kupfer erwärmt, in das Tolandichlorid übergeht. Beachtenswerth ist deswegen das ähnliche Verhalten des Tolantetrachlorids gegen Wasserstoff in statu nascendi, sowie die grosse Neigung der Kohlenstoffatome der Ketongruppen zur doppelten Condensation, die nicht einmal der Wasserstoff in status nascens verhüten kann.

Lemberg (Galizien), Universitätslaboratorium, Mai 1884.

---

[1]) Diese Berichte IV, 289.
[2]) Diese Berichte XVII, 833.

290. O. Nasse: Eine neue Pyrogallol-Reaktion.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Bei physochemischen Untersuchungen verschiedener Art, physiologischen wie technologischen, wird unter Umständen die nachstehend mitgetheilte Reaktion Anwendung finden können, auf die ich zufällig gestossen bin, als Jod mit Tannin (Digallussäure) in Berührung kam. Es hatte sich dabei gezeigt, dass Lösungen von Tannin, und zwar wässrige wie alkoholische, in Gegenwart von neutralen oder sauren, das Tannin übrigens weder fällenden noch färbenden Salzen durch Jodlösung schön purpurroth gefärbt werden. Die Färbung ist keine bleibende, geht um so schneller vorüber, je wärmer die Flüssigkeit ist. An Stelle des Roth tritt dann ein schmutziges Braun. Die gleiche Färbung wie das Tannin und unter den gleichen Bedingungen wie dieses zeigen Gallussäure und Pyrogallol, nicht aber irgend eines der anderen bekannteren dreifach-hydroxylirten Benzolderivate (geprüft sind speciell Phloroglucin, Querciglucin und Ellagengerbsäure) und ebenso nicht die zweifach- oder einfach-hydroxylirten Benzolderivate. Man hat es demnach hier mit einer, offenbar auf Oxydation beruhenden Reaktion auf eine ganz bestimmte Gruppe der dreifach-hydroxylirten Benzolderivate zu thun, die als *Jodpyrogallolreaktion* bezeichnet werden mag. Mit derselben lässt sich ohne grosse Mühe in Pflanzen oder Pflanzentheilen das Fehlen oder das Vorkommen von Gallussäure oder Digallussäure neben anderen in der Eisenreaktion mit diesen Verbindungen nahe übereinstimmenden Stoffen feststellen, das Fehlen mit völliger Sicherheit freilich nur, wenn gar keine Färbung eintritt, und ebenso das Vorkommen nur, wenn das Purpurroth rein ist, nicht durch eine bereits in dem Pflanzenauszug vorhandene oder eine erst durch das Reagens bedingte Farbe verdeckt wird. Von Wichtigkeit ist besonders der zuletzt erwähnte Umstand, weil Färbungen meist unbestimmter Art, alle übrigens auch vorübergehend, bei dem Zufügen von Jodlösung zu wässrigen Auszügen von Pflanzen nicht selten vorkommen, so u. A. bei den Wurzeln verschiedener Rosaceen, bei den Myrobalanen u. s. w. Eine schöne, rein blaue Färbung, die übrigens keinen Verdacht auf die Anwesenheit einer Pyrogallol-Verbindung aufkommen liess, kam zur Beobachtung bei der Prüfung von Eicheln. Hier ist wahrscheinlich Quercetin die Ursache der Färbung.

Die *Jodpyrogallolreaktion steht an Feinheit der Eisenreaktion* für Gallussäure und Digallussäure mindestens gleich. Der für die Jodwirkung nöthige Salzzusatz braucht nur sehr gering zu sein, schon gewöhnliches Brunnenwasser genügt, um die Färbung deutlich zu machen. Man kann die Färbung daher auch zum Nachweis von Salz in Wasser benutzen. Es empfiehlt sich dann nicht das fast immer etwas verunreinigte Tannin, sondern Gallussäure anzuwenden.

291. G. Kircher: Ueber gechlorte Anthrachinone und Anthracene aus Tetrachlorphtalsäure.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Mit dem eingehenden Studium der noch wenig untersuchten Tetrachlorphtalsäure beschäftigt, habe ich mir auch die Aufgabe gestellt, dieselbe in gechlorte Antrachinone resp. Anthracene überzuführen.

Zu diesem Zweck stellte ich die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure,

$$C_6Cl_4 \begin{cases} CO - C_6H_5 \\ COOH \end{cases},$$

nach Friedel und Crafts dar, indem ich Benzol und Chloraluminium auf Tetrachlorphtalsäureanhydrid einwirken liess.

Die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure, über die ich noch anderweitig berichten werde, lässt sich auf zweierlei Art in Anthraceen resp. Antrachinon überführen. Entweder durch Schwefelsäure oder durch Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor. Behandelt man sie mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, je nach der Quantität der organischen Säure während $1 - 1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade und giesst dann die Masse auf eine flache Schale, um sie Wasser anziehen zu lassen, da sonst beim direkten Versetzen mit Wasser ein Filtriren fast unmöglich wird, so erhält man einen festen, braunen Kuchen, der aus Tetrachloranthrachinon und der Bisulfosäure desselben besteht, da letztere in wenig concentrirter Schwefelsäure fast unlöslich, in Wasser dagegen ungemein löslich ist. Man bringt den Kuchen am besten auf einen Trichter mit etwas Glaswolle und wäscht mit Wasser. Das Tetrachloranthrachinon bleibt zurück und stellt eine braune Masse dar, die nach dem Trocknen sich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und im Filtrat mit Alkohol gefällt werden kann. Man erhält so gewöhnlich sofort schön gelbe Nadeln, die durch nochmaliges Krystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist glatt bei 191°.

Eine Elementaranalyse gab Zahlen, die auf Tetrachloranthrachinon stimmen:

	Ber. für $C_{14}H_4Cl_4O_2$	Gefunden
C	48.52	48.38 pCt.
H	1.15	1.40 »
Cl	41.04	41.40 »

Der Synthese nach muss das Tetrachloranthrachinon folgende Formel haben:

$$C_6Cl_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} C_6H_4 .$$

Gegen Natronhydrat ist es nicht beständig, schon gegen 200° zersetzt es sich unter vorübergehender Violettfärbung. Es war nicht möglich, auf diese Weise ein Tetraoxyanthrachinon, ein gechlortes Alizarin oder ähnliche Produkte zu erhalten. Aus der Schmelze konnte ich immer nur gewöhnliche Phtalsäure isoliren. Es wird also der Kern, welcher die vier Chloratome enthält, durch Schmelzen mit Natron vollkommen oxydirt und es bleibt derjenige erhalten, der aus dem Benzol stammt.

Dieses Verhalten bildet einen neuen Beweis, dass bei den Synthesen des Antrachinons die beiden Carbonyle in beiden Benzolkernen Wasserstoffatome, die die Orthostellung einnehmen, ersetzen. Oxydirt man dagegen mit Salpetersäure, so verläuft die Reaktion in der Art, dass der andere Kern angegriffen wird.

Rauchende Salpetersäure und Tetrachloranthrachinon wurden im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt; es entstand zum Theil Tetrachlorphtalsäure, zum anderen Theil ein Nitroprodukt, das ebenfalls in Chloroform leicht löslich ist und daraus durch Alkohol in gelben Nädelchen gefällt wird, die bei 229—230° schmelzen.

Mit Zinkstaub destillirt, giebt das Tetrachloranthrachinon sofort gewöhnliches Anthracen, das in gelblichen Blättchen sublimirt, die bei 208° schmolzen.

Tetrachloranthrachinon nach der von Perger'schen Methode zu Tetrachloranthracen zu reduciren gelang nicht, da sich immer Bichloranthracen bildete. Dagegen erhielt ich leicht Tetrachloranthracen, wie oben angedeutet, direkt aus Tetrachlorbenzoylbenzoësäure mit Hülfe von Jodwasserstoff und rothem Phosphor.

Tetrachloranthracen.

Erhitzt man 1 g Benzoylbenzoësäure mit $^1/_2$ g P und $4^1/_2$ ccm JH (127°) 4—$4^1/_2$ Stunde auf 215—220° in einer geschlossenen Röhre, so erhält man ein weisses, harziges Reaktionsprodukt, das sich in Natronlauge nicht mehr völlig löst. Es bleibt ein weiches Harz, das sich mit Benzol oder Chloroform leicht aufnehmen lässt und sich auf Zusatz von Alkohol in weissen, feinen Nädelchen absetzt, die bei 148—149° schmelzen und deren Elementaranalyse Zahlen gaben, die auf Tetrachloranthracen stimmen:

	Ber. für $C_{14}H_6Cl_4$	Gefunden
C	53.01	52.73 pCt.
H	1.89	2.14 »
Cl	44.80	44.59 »

Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird es zu Tetrachloranthrachinon vom Schmelzpunkt 191° leicht oxydirt, ist also nicht identisch mit dem von Graebe und Liebermann[1]) dargestellten, welches in

Bichloranthrachinon übergeht. Auffallend ist, dass bei Anwendung von verdünnterer Jodwasserstoffsäure oder zu wenig Ueberschuss der concentrirten Säure sich chlorärmere Verbindungen bilden, die zwischen Tetra- und Trichloranthracen stehen, die aber, wie es scheint, sich in ziemlich constantem Verhältniss bilden, da die Schmelzpunkte immer constant bei 189—190° lagen und der Chlorgehalt nicht sehr bedeutend schwankte.

	Berechnet für $C_{14}Cl_4H_6$	$C_{14}Cl_3H_7$	Gefunden	
Cl	44.8	37.3	40.9	39.7 pCt.

Behandelt man Tetrachlorbenzoylbenzoësäure mit Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak, so wird ebenfalls Chlor eliminirt.

Bichloranthracen.

Erhitzt man Tetrachloranthrachinon mit dem 3—4fachen Gewicht Zinkstaub und mit einem ziemlichen Ueberschuss Ammoniak bis zum Verschwinden der rothen Färbung, auf dem Wasserbade, so erhält man mit Alkohol aus dem rückständigen Zinkstaub feine, weisse Nädelchen, die bei 255° schmelzen und sich nur unter ziemlicher Verkohlung sublimiren lassen. Ihre Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_8$	Gefunden
C	68.07	68.01 pCt.
H	3.23	3.65 »

Bei einer anderen Darstellung gab mir die Chlorbestimmung folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_8$	Gefunden
Cl	28.10	30.10 pCt.

Es scheint noch etwas Trichloranthracen beigemengt gewesen zu sein. Mit Chromsäure geht es in Bichloranthrachinon über, unterscheidet sich also auch darin von dem von Gräbe und Liebermann[1]) dargestellten Bichloranthracen, das zu gewöhnlichem Anthrachinon oxydirt wird.

Bichloranthrachinon.

wurde aus dem vorigen Bichloranthracen durch Oxydation erhalten; es schmilzt bei 261° und die Zahlen der Analyse zeigen, dass auch bei diesem Körper etwas dreifach gechlortes Anthrachinon beigemengt war.

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_6O_2$	Gefunden
Cl	25.63	27.09 pCt.

[1]) Ann. Supp. VII, 283.

In seinen Eigenschaften und Lösungsverhältnissen ist es dem von Graebe und Liebermann[1]) dargestellten analog und giebt mit Natron auch eine violette Schmelze. Doch werde ich noch genauer untersuchen, ob hierbei ein glatter Uebergang in Alizarin stattfindet, da dies für die Beurtheilung der Stellung der Chloratome in obigem Bichloranthrachinon von Wichtigkeit ist.

Octochloranthrachinon.

In der Absicht, Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) durch Destillation von tetrachlorphtalsaurem Kalk zu erhalten, erhitzte ich in einer Röhre im Verbrennungsofen das völlig trockene Kalksalz, es sublimirte in geringer Quantität ein gelber Körper, der in Alkalien unlöslich war, dagegen sich durch Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff leicht aufnehmen liess und aus der Lösung durch Alkohol in feinen, verfilzten Härchen gefällt wurde. Sein Schmelzpunkt ist nicht exakt, er beginnt bei 210° zu erweichen und wird bei 235 zuerst ganz flüssig. Die sehr geringe Menge Substanz, die ich besass, gab mir bei der Analyse Zahlen, die nur auf Octochloranthrachinon stimmen können:

	Ber. für $C_{14}Cl_8O_2$	Gefunden
Cl	58.63	57.30 pCt.

Dies Resultat stimmt mit der kürzlich von Panocotovits[2]) veröffentlichten Bildung von Anthrachinon überein, nur konnte ich die Bildung von anderen Produkten neben dem Octochloranthrachinon nicht bemerken, während O. Miller bei der Destillation des gewöhnlichen phtalsauren Kalkes eine Reihe anderer Körper erhalten hat.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

292. C. Graebe und Ad. Drews: Ueber Dinitro-β-naphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Wallach und Wichelhaus haben β-Naphtol in alkoholischer Lösung nitrirt und ein Binitroderivat erhalten. Die Darstellungsweise ist aber eine umständliche und wenig ergiebige. Diesem Umstand ist es wohl auch zuzuschreiben, dass dieser Körper noch wenig studirt ist. Wir haben nun gefunden, dass ein Dinitro-β-naphtol von demselben Schmelzpunkt leicht aus β-Naphtylamin erhalten werden kann.

---

[1]) Ann. Supp. VII, 283.

[2]) Diese Berichte XVII, 312.

50 g β-Naphtylamin wurden unter Zusatz von 30—35 ccm Salzsäure (1.19) in 1 L heissem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30—40° mit einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 1 L Wasser versetzt und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz suspendirt ist, bis auf 3 L mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° wurden 25 g Natriumnitrit in Wasser gelöst zugegeben. Es tritt in kürzester Zeit vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird dann mit 400 ccm Salpetersäure (1.35) gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung scheidet sich aus der heissen Lösung sofort das Dinitronaphtol aus.

Dasselbe wurde zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dem krystallisirten Salz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das Dinitronaphtol sofort rein. Es besitzt die von Wallach und Wichelhaus angegebenen Eigenschaften. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 194°.

	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$	Gefunden
C	51.24	51.52 pCt.
H	2.55	2.84 »

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2OK + 2H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln. Es verliert das Krystallwasser schon nach und nach im Exsiccator rasch bei 100° und nimmt dann eine zinnoberrothe Farbe an.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
K	14.34	14.44	14.52 pCt.

Das Natriumsalz gleicht dem Kalisalz und ist etwas löslicher.

Beide Salze färben Wolle und liefern denselben gelben Farbenton wie Naphtalingelb.

Das Silbersalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$, wurde aus dem Kaliumsalz erhalten; es ist noch schwerer löslich wie letzteres. Es ist intensiv gelblich roth gefärbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.67	31.59 pCt.

Oxydation des Dinitro-β-naphtols.

Während Naphtalingelb durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt wird, liefert das Binitroderivat des β-Naphtols die β-Nitrophtalsäure (1, 2, 4), und zwar erhält man dieselbe sowohl bei Oxydation mit Kaliumpermanganat als bei Anwendung von Salpetersäure. Die erhaltene Nitrophtalsäure schmilzt gegen 160°, ihr Anhydrid bei 114° und der Aethyläther bei 33°. Die Eigenschaften stimmen mit denen, die O. Miller für β-Nitrophtalsäure angiebt. Der Aether wurde analysirt.

	Berechnet für $C_8H_3(NO_2)CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	53.93	53.76	53.13 pCt.
H	4.86	5.20	4.86 »

Beim Nitriren des β-Naphtols tritt daher in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe und nimmt diejenige, welche in den Ring eintritt, der kein Hydroxyl enthält, die β-Stellung ein. Ob die andere Nitrogruppe der α- oder β-Reihe angehört, bleibt noch zu ermitteln.

Dinitro-β-naphtylamin.

Da obige Säure die eine Nitrogruppe in der β-Stellung enthält, so erschien es möglich, durch Elimination des Hydroxyls und des zweiten Radikals, NO_2, zu dem bisher noch unbekannten β-Nitronaphtalin zu gelangen. Wir haben bisher die Versuche bis zur Darstellung des Dinitro-β-naphtylamins und eines neuen Dinitronaphtalins durchgeführt und hoffen aus letzterem das β-Nitronaphtalin zu erhalten.

Aus dem Dinitronaphtol stellten wir zuerst durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl den Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$, dar, welcher bei 138° schmilzt, sich in Alkohol leicht löst und in hellgelben Nadeln krystallisirt. In zugeschmolzenen Röhren bei 100° war die Ausbeute besser als beim Erhitzen am Rückflusskühler. Durch Erhitzen mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 140° entsteht ein Dinitro-β-naphtylamin, welches in Wasser, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich ist und bei 238° schmilzt.

	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$	Gefunden
N	18.03	17.94 pCt.

Dieses Dinitro-β-naphtylamin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und der auf Wasserzusatz entstehende Brei mit einer Lösung von Natriumnitrit behandelt und dann mit Alkohol erwärmt. Die Reaktion verlief glatt und gab eine ziemlich gute Ausbeute, während Liebermann und Hammerschlag angeben, dass Dinitro-α-naphtylamin schwierig in Dinitronaphtalin überzuführen ist.

Das neue Dinitronaphtalin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in hellgelben Nadeln. Es schmilzt bei 161.5°. Da es die beiden Nitrogruppen in beiden Kernen enthält und die eine die β-Stellung einnimmt, so entspricht es, wie zu erwarten, keinem der bekannten Dinitronaphtaline.

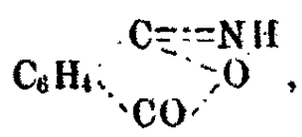
	Berechnet	Gefunden	
C	55.03	55.09	55.47 pCt.
H	2.75	2.92	2.91 »
N	12.84	12.67	— »

Genf, Universitätslaboratorium.

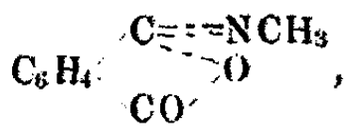
293. C. Graebe und Amé Pictet: Ueber Methylphtalimid.

(Eingegangen am 13. Mai.)

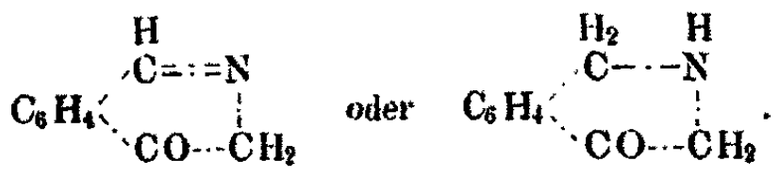
Geht man von der Ansicht aus, dass dem Phtalimid, welches ja sowohl aus Phtalsäureanhydrid, wie aus Phtalylchlorid entsteht, die durch folgende Formel veranschaulichte Constitution zukomme:



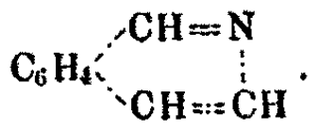
so erschien es möglich, aus dem Methylphtalimid,



durch Reduktion eine Säure und aus dieser durch Elimination von Wasser eine Verbindung zu erhalten, die einer der beiden folgenden Formeln entspricht:

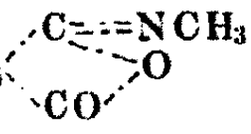


Wir haben nun in der That in dieser Weise einen basischen Körper erhalten, der nach Analyse des Goldsalzes, der zweiten Formel entsprechend, zusammengesetzt ist. Vielleicht muss dieselbe aber verdoppelt werden. Wir beabsichtigen diesen Körper in eine sauerstoffreie Base zu verwandeln und hoffen so zu einem chinolinähnlichen Körper,



zu kommen.

Da wir zu diesen Versuchen grössere Menge Material darstellen müssen und unsere Arbeit eine Unterbrechung erfahren hat, so theilen wir vorläufig die erhaltenen Resultate mit.

Methylphtalimid, 

Das Methylphtalimid ist bisher nicht dargestellt worden. Es wird sich jedenfalls entsprechend der Bildung von Aethylphtalimid aus Methylamin und Phtalsäureanhydrid erhalten lassen. Wir haben aber vorgezogen, es aus Phtalimid und Jodmethyl darzustellen. Lands-

berg[1]) hatte schon versucht, Aethyl in Phtalimid durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl einzuführen, ohne jedoch Aethylphtalimid zu erhalten. Wir fanden bei unseren Versuchen, dass Jodmethyl und Jodäthyl auf Phtalimidkalium, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=NK\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$, bei 100° noch nicht einwirken, dass aber bei 150° das Kalium durch Methyl resp. Aethyl ersetzt wird. Das so erhaltene Aethylphtalimid stimmt mit dem von Michael dargestellten überein.

Das Methylphtalimid schmilzt bei 132°, siedet wie Aethylphtalimid ungefähr bei derselben Temperatur wie Phtalsäureanhydrid. Es löst sich kaum in kaltem, ziemlich in heissem Wasser und leicht in Alkohol. Es krystallisirt in langen, seideglänzenden farblosen Nadeln und sublimirt leicht in Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
C	66.95	66.86 pCt.
H	4.35	4.57 »

Das Methylphtalimid wurde längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erwärmt; es ging dabei in Lösung und es schied sich beim Erkalten ein Zinndoppelsalz aus. Dasselbe wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt. In Lösung blieb ein sehr lösliches Salz einer gleichfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Base. Mit Platinchlorid konnte keine gut krystallisirende Verbindung erhalten werden, dagegen gab Goldchlorid ein prachtvoll krystallisirendes Salz. Dasselbe ist schwer in kaltem Wasser löslich, heisses Wasser löst es ziemlich reichlich. Unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem Oel; in trockenem Zustand jedoch erst bei 195—196°. Doch zersetzt es sich hierbei allmählich.

Die Analysen gaben Zahlen, die folgender Formel:

$$(C_9H_9ON)_2HCl + AuCl_3$$

entsprechen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	34.10	33.61	34.24	—	pCt.
H	3.00	3.44	3.20	—	»
N	4.42	4.50	—	—	»
Cl	22.39	22.73	22.90	—	»
Au	31.04	30.90	30.81	30.85	»

Die freie Base schmilzt bei 120° und siedet etwa bei 300°; sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser leicht löslich. Aus Aether krystallisirt sie in grossen Tafeln. Das salzsaure Salz schied sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der

[1]) Liebig's Annalen 215, 194.

Base in Säulen aus. Im Exsiccator über Kalihydrat verlor es nach und nach vollständig die Salzsäure. Es ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, dagegen in Aether und Chloroform unlöslich.

Um festzustellen, ob der freien Base die Formel C_9H_9ON oder $C_{18}H_{18}O_2N_2$ zukomme, hatten wir versucht, die Dampfdichte bei 440° zu bestimmen, doch trat theilweise Zersetzung ein. Der Siedpunkt spricht aber gegen die verdoppelte Formel.

Wir sind damit beschäftigt, Aethylphtalimid und Phtalimid in derselben Weise zu reduciren.

Genf, Universitätslaboratorium.

294. C. Graebe und B. Zschokke: Ueber Thiophtalsäureanhydrid.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Schreder[1]) hat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Phtalsäurephenyläther ein geschwefeltes Phtalsäureanhydrid, $C_8H_4SO_2$, erhalten. Da nun obiger Aether aus Phtalylchlorid gewonnen wird, so ist es nach unseren augenblicklichen Kenntnissen am wahrscheinlichsten, dass die Constitution des Thiophtalsäureanhydrids folgender Formel entspicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CS\\CO\end{matrix}>O.$$

Von dieser Voraussetzung ausgehend, haben wir diese Verbindung von Neuem untersucht. Zur Darstellung derselben ist es unnöthig, den Phtalsäurephenyläther anzuwenden; man kann Natriumsulfhydrat direct auf Phtalylchlorid einwirken lassen. Letzteres wurde zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat zugetropft. Die Reaktion ist sehr heftig; es ist daher zweckmässig, sie durch Abkühlen zu mässigen. Es wurde etwas mehr Natriumsulfhydrat angewendet als der Berechnung entspricht.

Die Bedingungen, unter denen die beste Ausbeute erhalten wird, wollen wir noch genauer feststellen, da sich neben obigem Anhydrid noch andere schwefelhaltige Verbindungen bilden. Während dem Zutropfen entweicht Schwefelwasserstoff und scheidet sich ein Theil des gebildeten Körpers aus. Nachdem alles Phtalylchlorid hinzugegeben war, wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und nach dem Er-

[1]) Diese Berichte VII, 705.

kalten filtrirt. Man erhält so einen gelb gefärbten, etwas über 100° schmelzenden Körper, derselbe wurde direct aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich beim Erkalten fast farblose oder hellgelbe Blättchen ausscheiden. Durch Sublimation oder Destillation mit Wasserdämpfen erhält man sie vollkommen farblos. Wir haben denselben Körper auch nach Schreder aus Phtalsäurephenyläther dargestellt und uns überzeugt, dass vollkommene Uebereinstimmung vorliegt.

Das Thiophtalsäureanhydrid schmilzt bei 114° und siedet[1]) unzersetzt bei 284°; also fast genau bei derselben Temperatur wie Phtalsäureanhydrid.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich reichlich. Es ist in Wasser sehr wenig, reichlich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform löslich, weniger in kaltem Alkohol. In der Kälte und bei mässigem Erwärmen löst es sich in Alkalien und wird durch Säuren unverändert als Anhydrid gefällt; bei längerem Kochen mit Natronlösung oder Ammoniak wird Phtalsäure gebildet. Durch Erhitzen mit Kupfer konnte der Schwefel nicht entzogen werden.

Bisher ist es uns nicht geglückt, das Thiophtalsäureanhydrid in Salze in fester Form oder Aether zu verwandeln. Mit Alkohol und Salzsäuregas bei 100° behandelt, blieb es unverändert. Als der Versuch in zugeschmolzener Röhre bei 150° ausgeführt wurde, trat Schwefelwasserstoffentwickelung auf und war Phtalsäure gebildet worden.

Leitet man Ammoniak in erwärmtes Thiophtalsäureanhydrid, so entweicht Schwefelwasserstoff in grosser Menge und es bildet sich Phtalimid. Auch beim Kochen mit Ammoniaklösung wird der Schwefel mit Leichtigkeit durch Stickstoff ersetzt und man erhält gleichfalls Phtalimid. Nimmt man an, dass im Phtalimid, entsprechend der Bildung aus Phtalylchlorid, der Stickstoff nur mit einem Atom Kohlenstoff verbunden ist, so ergiebt sich für das Verhalten des Thiophtalsäureanhydrids folgende Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CS \\ CO \end{matrix} O + NH_3 = C_6H_4 \begin{matrix} C{:::}NH \\ CO \end{matrix} O + H_2S.$$

Von besonderem Interesse erschien es, die Thiophtalsäure mit hydroxylirten Benzolen zu behandeln. Ist obige Formel richtig, so kann durch Resorcin entweder unter Schwefelwasserstoffabspaltung Fluorescein oder unter Wasserabspaltung ein geschwefeltes Derivat des

[1]) Der Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids ist zu niedrig angegeben. Ich habe ihn öfters und mit verschiedenen Thermometern, deren Siedepunkt mit Naphtalin und Benzophenon verglichen war, bestimmt und habe als Mittel für 760mm Druck 284.5° berechnet. Bei 729mm Druck wurde 282.5° und bei 719mm 281.8° beobachtet (Thermometer ganz im Dampf).

letzteren entstehen. Wir haben nun gefunden, dass sich beide Reaktionen ausführen lassen.

Erhitzt man Thiophtalsäureanhydrid und Resorcin entsprechend den Angaben, die Baeyer für Fluoresceïn gemacht hat, auf 195 bis 200°, so beobachtet man eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Wir erhielten ein Produkt, welches aus Fluoresceïn bestand, das nur wenig schwefelhaltig war und zwar wesentlich in Folge von beigemengter Thiophtalsäure.

Wir behandelten dann Resorcin mit Thiophtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Beim Erwärmen auf 110—120° trat eine zu heftige Reaktion ein, so dass viel verkohlte. Jedoch liess sich ein Fluoresceïn isoliren, dessen alkalische Lösungen sich wesentlich von denen des Fluoresceïns unterscheiden und welches 7.8 pCt. Schwefel enthielt; an Stelle von 9.2 pCt., welches die Formel $C_{20}H_{12}SO_4$ verlangt.

Unter folgenden Bedingungen wurde eine bessere Ausbeute erzielt. 8 g Thiophtalsäureanhydrid und 11 g Resorcin wurden in der Kälte mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben und einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Masse sich bräunt. Man wärmt auf dem Wasserbad; bei 30—40° wird die ganze Masse schwarz und fest, dann bei weiterem Erwärmen weich und schliesslich rothbraun und dünnflüssig. Es wurde während 4—5 Stunden erwärmt.

Hierbei sublimirt etwas Thiophtalsäure, die man in einem über die Schale gestellten Trichter auffangen und wieder in die Masse bringen kann. Auftreten von Schwefelwasserstoff war nicht zu beobachten; nur gegen Ende der Reaktion machte sich der Geruch von etwas schwefliger Säure bemerkbar. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, dann in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Zum Entfernen der noch beigemengten Thiophtalsäure wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen.

Das Thiofluoresceïn ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Benzol und Chloroform lösen es nicht. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluorescenz. Die Färbung der alkalischen Lösungen ist etwas weniger geblich als die des gewöhnlichen Eosins. Auch durch das Absorptionsspectrum unterscheidet es sich von dem Fluoresceïn. Die Absorption der Lösung in Ammoniak ist sehr intensiv und rückt bis zur Linie D vor und bei sehr verdünnten Lösungen beobachtet man einen Streifen zwischen E bis nahe an F.

In Eisessig gelöst und mit Brom behandelt, bildet sich ein geschwefeltes Eosin, dessen Salze Seide färben. Der Farbenton ist röther wie der des gewöhnlichen Eosins.

Genf. Universitätslaboratorium.

295. C. Graebe: Ueber den Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Lassaigne'sche Methode der Stickstoffprüfung mittelst Kalium gilt gewöhnlich als eine allgemein anwendbare. Bei einigen Versuchen mit dem Perbromid des Azonaphtalins fand ich nun, dass mit Hülfe von Kalium kein Stickstoff zu erkennen war, während sich Stickstoff durch Zersetzen der Verbindung mit Alkohol leicht als Gas nachweisen liess und auch die quantitative Analyse die der Formel entsprechende Menge lieferte. Ich habe nun einige Diazoverbindungen untersucht und konnte bei denselben gleichfalls keine Berlinerblaubildung constatiren. In einzelnen Fällen, in denen eine äusserst schwache Reaktion sich zeigte, rührt sie nach Controlversuchen von einer geringen Verunreinigung her. Bei folgenden Körpern gab die Kaliumreaktion keine durch Eisenoxyduloxyd nachweisbare Bildung von Cyankalium: β-Diazonaphtalinsulfat, β-Diazonaphtalinperbromid, α-Diazonaphtalinperbromid, Diazobenzolsulfonsäure, Diazobenzolperbromid, Paradiazotoluolchlorid und Paradiazotoluolperbromid.

Bei diesen Verbindungen war die Einwirkung von Kalium nicht erheblich viel heftiger als bei anderen organischen Substanzen. Nur bei Diazobenzolsulfonsäure wurde das Kalium einige Mal herausgeschleudert. Es ist daher räthlich bei derartigen Versuchen sich so zu stellen, dass das Gesicht geschützt ist.

Offenbar entweicht bei den genannten Körper der Stickstoff als Gas ehe die Cyanbildung eintritt.

Bisher bilden wohl die Diazoverbindungen die einzige Ausnahme in der Anwendbarkeit der Lassaigne'schen Methode.

O. Jacobsen [1]) hat zwar darauf aufmerksam gemacht, dass bei schwefelhaltigen Körpern die Reaktion fehlschlagen kann. Doch hängt dies nur davon ab, dass verhältnissmässig zu viel Substanz angewendet wurde. Bei Sulfanilsäure z. B. kann man leicht dahin kommen, die Verhältnisse so zu wählen, dass der Nachweis gelingt oder, dass sich kein Berlinerblau bildet. Aber selbst bei Sulfocyankalium gelingt die Reaktion, wenn man genügend Kalium nimmt. Bei den Diazoverbindungen ist dies aber nicht der Fall.

Genf. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XII, 2316.

296. O. Brunel: Ueber β-Aethylnaphtalin.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, synthetisch β-Methylnaphtalin und β-Aethylnaphtalin darzustellen. Bisher ist es mir nicht gelungen, das erstere zu erhalten. Ich habe versucht, es nach der Fittig'schen Reaktion aus β-Bromnaphtalin[1]) zu gewinnen; ferner habe ich Chlormethyl auf Naphtalin bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken lassen. Das Naphtalin wurde angegriffen, aber es gelang nicht, Methylnaphtalin zu isoliren. Auch als ich das Naphtalin, um die Einwirkung zu mässigen, in Ligroïn löste, erhielt ich kein Methylnaphtalin. Endlich habe ich β-Bromnaphtalin mit Zinkmethyl in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und die Temperatur bis 250° gesteigert; das Resultat war gleichfalls negativ.

β-Aethylnaphtalin lässt sich dagegen aus β-Bromnaphtalin erhalten und gleichfalls nach der Reaktion von Friedel und Crafts darstellen.

Das zu meinen Versuchen nothwendige β-Bromnaphtalin habe ich durch Einwirkung von Phosphorbromid auf β-Naphtol dargestellt. Diese Methode gab mir bessere Resultate als die Darstellung desselben aus β-Naphtylamin nach Liebermann und Palm. Den Schmelzpunkt habe ich constant niedriger gefunden, als ihn diese Chemiker angeben. β-Bromnaphtalin schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 56—57° und nicht bei 68°. Der Siedepunkt wurde bei 277—278° beobachtet, während der des Benzophenons unter gleichen Bedingungen bei 302° lag, so dass der corrigirte Siedepunkt (bei 760 mm Druck) bei 281—282° liegt. Mit Pikrinsäure bildet β-Bromnaphtalin eine Verbindung, die in gelben Nadeln krystallisirt und bei 86° schmilzt.

Zur Darstellung des β-Aethylnaphtalins wurde das Bromnaphtalin mit einem Ueberschuss Natrium und ungefähr 1 Molekül Bromäthyl am aufsteigenden Kühler auf 60° erhitzt. In dem Maasse, als die Reaktion voranging, wurde von Neuem Bromäthyl zugefügt. Es war von letzterem immer ein grosser Ueberschuss nöthig, der nicht von Anfang zugegeben wurde, da es sonst nicht möglich war, durch Erwärmen die zur Reaktion nöthige Temperatur von 60° zu erhalten.

Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen und der Destillation unterworfen. Aus 24 g Bromnaphtalin wurden 13 g einer Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 240—270° überging. Die Flüssigkeit wurde wiederholt fraktionirt und zuletzt über Natrium destillirt.

Das so erhaltene β-Aethylnaphtalin ging bei 725 mm Druck bei 248° über (Naphtalin ging unter denselben Bedingungen bei 216° und

---

[1]) Auch Jacobsen ist es mit β-Jodnaphtalin nicht gelungen, β-Methylnaphtalin zu erhalten.

Benzophenon bei 301° über); der Siedepunkt des β-Aethylnaphtalins liegt also bei 250—251°. Es bildet ein farbloses Oel.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.47 pCt.
H	7.69	7.54 »

In eine Kältemischung von — 19° gebracht wird es leicht fest und unterscheidet sich dadurch vom α-Aethylnaphtalin. Ferner ist die Pikrinsäureverbindung charakteristisch; man erhält sie aus Alkohol in goldgelben Nadeln oder länglichen Blättchen, welche bei 69° schmelzen, während der Schmelzpunkt derjenigen des α-Aethylnaphtalins bei 98° liegt.

Ich habe auch die Methode von Friedel und Crafts versucht, ohne damalige Kenntniss der Versuche von Marchetti[1]). An Stelle von Chloräthyl habe ich Bromäthyl benutzt, welches den Vortheil bietet, das Naphtalin theilweise zu lösen. Man muss sehr vorsichtig erwärmen, um die direkte Zersetzung des Naphtalins durch Chloraluminium zu verhindern. Das mit Wasser ausgewaschene Produkt wurde destillirt; zuerst ging Naphtalin, dann bei 250—280° ein flüssiger Körper über. Darauf steigt die Temperatur plötzlich. Aus den höher siedenden Produkten konnte Dinaphtyl isolirt werden, welches ja auch Friedel und Crafts bei directer Einwirkung von Chloraluminium auf Naphtalin erhielten. Durch Destillation erhielt ich, wie Marchetti, einen flüssigen, bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff, der der Formel $C_{10}H_7C_2H_5$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.36 pCt.
H	7.69	7.80 »

Marchetti hat, den mir zugänglichen Referaten in diesen Berichten und im Jahresbericht nach, sich nicht darüber ausgesprochen, ob seine Verbindung der α- oder β-Reihe angehöre. Die von ihm erhaltene Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 71°) entspricht der oben beschriebenen des β-Aethylnaphtalins.

Dieselbe habe ich gleichfalls aus dem nach der Friedel und Crafts'schen Reaktion dargestellten Aethylnaphtalin erhalten. Ich fand den Schmelzpunkt, wie oben, bei 69°.

Ich glaube aber, dass dem so erhaltenen β-Aethylnaphtalin etwas α-Aethylnaphtalin beigemengt ist, da dasselbe nicht wie das nach der Fittig'schen Reaktion in einer Kältemischung erstarrt. Jedenfalls ist aber das β-Aethylnaphtalin das Hauptprodukt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Jahresbericht der Chemie 1881, 366.

297. E. Bandrowski: Ueber die Einwirkung zweibasischer organischer Säuren auf Hydrazobenzol.

[Verlesen in der Sitzung der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 20. März 1884.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Seite 981 des Beilstein'schen Handbuches liest man, dass organische Säuren ohne Wirkung auf Hydrazobenzol seien. Die Behauptung ist nicht richtig; dies beweisen die vor Kurzem publicirten Versuche Stern's [1]), wonach Ameisensäure mit Hydrazobenzol ein Benzidinformiat liefert, auch zeigen meine unten beschriebenen Versuche, dass organische zweibasische Säuren auf Hydrazobenzol analog den unorganischen einwirken, d. h. in beiden Fällen das Hydrazobenzol zu entsprechenden Benzidinderivaten umgewandelt wird.

Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid.

Beide Körper innigst im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle gemengt, wurden im Oelbade bei etwa 120—130° durch 2—3 Stunden erhitzt. Die Reaktion beginnt schon bei 60°. Neben Wasserdämpfen entweicht ein charakteristisch riechendes, sehr zartes Sublimat von braungelber Farbe. Zuletzt befindet sich am Boden des Gefässes eine feuerrothe, klebrige Masse: dieselbe wurde mit starkem Weingeist und Benzol extrahirt.

A. Diphtalyldiparabenzidin ($C_{28}H_{16}N_2O_4$).

Der ungelöste Rückstand — eine gelbe, amorphe, hoch schmelzende Masse — konnte aus siedendem Nitrobenzol in prächtig seideglänzenden, hochgelben, spiessigen Krystallen erhalten werden. Fünf untereinander stimmende Analysen ergaben im Mittel:

C	75.23	pCt.
H	3.72	»
N	5.55	»

welche Zahlen mit den von der Formel $C_{32}H_{17}N_2O_5$ verlangten (C 75.20, H 3.52, N 5.49) zusammenfallen. Doch beweisen die unten angeführten Thatsachen, dass dem Körper die Formel $C_{28}H_{16}N_2O_4$ (C 75.67, H 3.60, N 6.30) zukommt und dass derselbe als Diphtalyldiparabenzidin [Diphtalyldiimidodiphenyl] [2]) bezeichnet werden muss.

Der Körper schmilzt oberhalb 360°, lässt sich jedoch im Kohlensäurestrome fast ohne Zersetzung sublimiren. In gewöhnlichen Lösungs-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 379.

[2]) Diese Berichte XI, 2262.

mitteln ist er unlöslich, kann dagegen bequem aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Von kochendem Anilin wird er auch gelöst, gleichzeitig erleidet er eine Zersetzung. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit concentrirten Aetzlaugen; aus der Lösung wird durch Essigsäure eine hoch schmelzende, amorphe, unlösliche Säure gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphtalyldiparabenzidin unter schwacher Erwärmung; die Lösung ist braunroth gefärbt und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen gelben amorphen Niederschlag aus. Wird jedoch die Lösung bis 140° erwärmt, so schlägt die braunrothe Farbe fast momentan in schmutziggrün über und damit ist auch eine totale Zersetzung der gelösten Verbindung eingetreten. Als Zersetzungsprodukte wurden Diparabenzidin, als Sulfat analysirt: C 50.25, H 5.38 statt C 51.06, H 4.96, und Phtalsäure (C 57.78 H 3.97, statt C 57.83, H 3.61) aufgefunden. Der Process verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{16}N_2O_4 + 4H_2O = C_{12}H_{12}N_2 + 2C_8H_6O_4.$$

(Aus 2 g $C_{28}H_{16}N_2O_4$ wurden 1.1966 statt 1.2727 Benzidinsulfat erhalten.)

Der umgekehrte Vorgang, also die Synthese des Diphtalyldiparabenzidins aus Diparabenzidin und Phalsäureanhydrid liess sich leicht verwirklichen.

Diparabenzidin (Schmpkt. 121°) und Phtalsäureanhydrid wurden im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle innigst gemengt und im Oelbade erwärmt. Das Gemenge schmilzt schon bei 125° unter Wasserabgabe, wie dies bereits von Schiff[1]) constatirt worden, doch besitzt das Reaktionsprodukt kein einheitliches Aussehen und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Unterhält man dagegen die Reaktion bei 200°, so entsteht nach etwa zwei Stunden eine blassgelbe Masse, welche aus siedendem Nitrobenzol in den charakteristisch glänzenden, hochgelben, spiessigen Krystallen abgeschieden wurde. Die Analyse und alle Eigenschaften derselben lassen keinen Zweifel an ihrer Identität mit den aus Hydrazobenzol erhaltenen. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch. (Aus 2 g Benzidin wurden 2.384 des zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisirten Körpers gewonnen.)

Diphtalyldinitrodiparabenzidin $C_{28}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$. Von rother rauchender Salpetersäure wird das Diphtalyldiparabenzidin unter geringer Wärmeentwickelung gelöst. Aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser ein schmutziggelber Niederschlag zu Boden. Derselbe ist unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Nitrobenzol; aus dieser wird das Dinitroderivat durch Weingeist in weissgelben, kleinen Kryställchen gefällt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 832.

Die Analyse ergab:

		$C_{28}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$ verlangt
C	62.34	62.92 pCt.
H	3.23	2.62 »
N	10.52	10.48 »

Von conc. Schwefelsäure wird das Diphtalyldinitrodiparabenzidin bei etwa 140° in Phtalsäure und wahrscheinlich ein Dinitrobenzidin zerlegt. Der Zersetzungsprocess wird später näher untersucht.

B. Im Weingeist und Benzolextrakte wurde ausser viel harzähnlichen, rothgefärbten Körpern, ausser Azobenzol und Phtalanil, auch ein Körper vom Schmelzpunkt 193—195° aufgefunden. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die einen grünen Reflex zeigen, löst sich schwer in Weingeist, leicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab:

C	75.25 pCt.
H	4.38 »
N	6.35 »

also Zahlen, welche wohl mit der Formel $C_{28}H_{16}N_2O_4$ (C 75.67, H 3.60, N 6.30) stimmen. Berücksichtigt man die Thatsache, dass bei der Einwirkung unorganischer Säuren auf Hydrazobenzol zwei isomere Benzidine entstehen[1]), so gelangt man zu dem wahrscheinlichen Schlusse, dass dasselbe auch in Gegenwart organischer Säuren geschieht, dass also der bei 193° schmelzende Körper wohl das Diphtalyl des Paraorthobenzidins sein könnte. Dieser Schluss bedarf jedoch weiterer Beweisgründe. Der Körper vom Schmelzpunkt 193° soll demnach genauer studirt und zuletzt synthetisch aus Paraorthobenzidin und Phtalsäureanhydrid zu erhalten gesucht werden.

Zuletzt einige Angaben betreffs der Ausbeute der aus Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid gebildeten Körper:

I) 5 g Hydrazobenzol (1 Mol.) + 4.02 Phtalsäureanhydrid, $C_8H_4O_3$, (1 Mol.) gaben 1.6 g = 32 pCt. (auf Hydrazobenzol bezogen) $C_{28}H_{16}N_2O_4$ (Dipara).

II) 5 g $C_{12}H_{12}N_2$ + 8.04 $C_8H_4O_3$ (2 Mol.) gaben im Mittel aus 3 Versuchen 3.07 g = 61.27 pCt. $C_{28}H_{16}N_2O_4$ (Dipara).

III) 5 g $C_{12}H_{12}N_2$ + 12.06 $C_8H_4O_3$ (3 Mol.) lieferten 2.988 g = 59.76 pCt. $C_{28}H_{16}N_2O_4$. Im Wasserextrakte befanden sich 4.3892 Phtalsäure, entsprechend 3.9012 Phtalsäureanhydrid.

Diese Versuche beweisen auch, dass Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid wirklich im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle reagiren.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207.

Hydrazobenzol und Oxalsäure.

Ein innigst verriebenes Gemenge von Hydrazobenzol und entwässerter Oxalsäure (im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle) wurde im Wasserbade erwärmt. Schon bei etwa 50° stellt sich plötzlich eine energische Reaktion ein. Die Temperatur steigt bis 150°; es entweichen enorme Mengen Wasserdampf neben dem gelben charakteristisch riechenden Sublimat. Die heftige Reaktion dauert sehr kurz und dann findet man am Boden des Gefässes eine violettschwarze halb geschmolzene Masse. Um die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen, wurde das Kölbchen im Oelbade durch 2 Stunden bis 130—140° erhitzt und nach dem Erkalten der Kolbeninhalt mit Weingeist gekocht; derselbe färbt sich tief kirschroth, es bleibt jedoch viel Ungelöstes, welches so lange mit frischem Weingeist extrahirt wurde, bis das Filtrat nur schwach gefärbt erschien. Auf dem Filter blieb eine violettgraue krystallinische Masse, welche — da sie in allen Lösungsmitteln unlöslich ist — direkt analysirt wurde.

Drei verschiedene Präparate gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
C	64.19	64.29	64.22	64.23 pCt.
H	4.85	4.75	4.95	4.85 »
N	9.62	9.76	9.60	9.66 »

woraus die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_4$ mit ziemlicher Genauigkeit (C = 64.86, H = 4.05, N = 9.46 pCt.) abgeleitet werden kann.

Der neue Körper zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen; ist unlöslich in verschiedenen Lösungsmitteln, wird jedoch von concentrirter Schwefelsäure besonders leicht beim Erwärmen im Wasserbade gelöst. Die Lösung ist intensiv grün gefärbt und fällt daraus nach Wasserzusatz ein violettgrauer amorpher Niederschlag; derselbe unterscheidet sich wesentlich vom ursprünglichen Körper; namentlich liefert er mit verdünnten Aetzlaugen intensiv dunkelrothe Lösungen. Durch Zinkstaub werden diese rasch entfärbt, nehmen jedoch beim Luftzutritt ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Der Farbenwechsel kann beliebige Male wiederholt werden.

Wird die Schwefelsäurelösung des ursprünglichen Körpers bei etwa 160° erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein; es entweicht Kohlenoxyd, die grüne Farbe weicht einer tief violetten; beim Verdünnen mit Wasser werden allmählich dunkelviolette Flocken einer neuen krystallinischen Verbindung abgeschieden. Diese löst sich leicht in Wasser, Weingeist, Alkalien und Säuren; die Lösungen sind tief violett, entfärben sich jedoch mit Zinksaub, wobei sie vorübergehend intensiv grün werden. Bei der Rückoxydation tritt der umgekehrte Farbenwechsel auf.

Um die Zugehörigkeit des Körpers $C_{16}H_{12}N_2O_4$ zu ermitteln, wurde derselbe mit dem zehnfachem Gewicht Zinkstaub aus einer Röhre destillirt. Ausser Cyanwasserstoff, Ammoniak und anderen nicht definirbaren Produkten wurde im Destillate das Diparabenzidin, und zwar in beträchtlicher Menge, aufgefunden. Dieses Verhalten scheint zu beweisen, dass der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_4$ ein Benzidinabkömmling ist.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_4$ ist nicht das einzige Produkt der Reaktion zwischen Hydrazobenzol und Oxalsäure; im Alkoholextrakte befindet sich ein anderer, gut krystallisirter Körper, dessen Analyse mir bisher keine gut stimmenden Zahlen lieferte.

Weitere Versuche sind im Gange und hoffe ich über dieselben in Bälde referiren zu können.

Analytisches Laboratorium der k. k. gew. techn. Akademie zu Krakau, Mai 1884.

---

298. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäure auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

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

Im Jahrgang XV dieser Berichte S. 2841 haben wir die Absicht ausgesprochen, mehrfach halogensubstituirte organische Verbindungen auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen, worauf wir eine ausführliche Mittheilung über den aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehenden Dicarboxylglutaconsäureester folgen liessen [1]). Nach dieser Untersuchung erschien es uns wünschenswerth, die verschiedenen bisher unbekannten aber theoretisch möglichen Isomeren der Glutaconsäure und der Brenzcitronensäuren darzustellen. Dazu gehören zwei verschiedene Trimethylendicarbonsäuren. Die Synthese einer dieser Säuren, welcher die Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix}$ zukommt und die wir als α-Trimethylendicarbonsäure bezeichnen wollen, ist in der Zwischenzeit von Perkin ebenfalls nach unserer Methode ausgeführt worden. Wir suchten daher die β-Trimethylendicarbonsäure, $CH_2 < \begin{matrix} CH\text{---}COOH \\ | \\ CH\text{---}COOH \end{matrix}$, zu bekommen und studirten zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

diesem Zwecke die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureester auf Dinatriummalonsäureester.

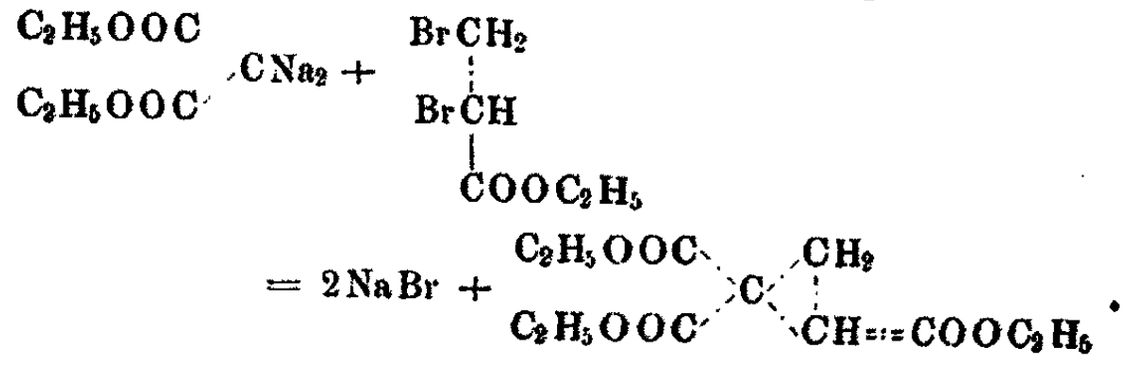
Trimethylentricarbonsäureester.

In einem geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben vermengten wir 16 g Malonsäureester mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in etwa 60 g absolutem Alkohol und fügten sofort 26 g reinen α-β-Dibrompropionsäureester (Sdp. 211—214°) hinzu. Die Mischung erwärmte sich sehr stark und reagirte nach wenigen Minuten auf befeuchtetes Lacmuspapier neutral. Der Alkohol wurde grösstentheils verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei das ausgeschiedene Bromnatrium gelöst wurde und der entstandene Ester ölförmig sich absetzte. Bei fraktionirter Destillation ging die Hauptmenge (etwa 20 g) desselben zwischen 270—280° über.

Die Analyse davon ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$	Gefunden
C	55.81	55.35 pCt.
H	7.00	7.46 »

Es lag also der erwartete Trimethylentricarbonsäureester vor, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



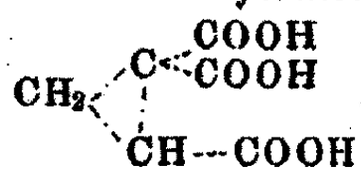
Der Ester bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.127 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 276°.

Trimethylentricarbonsäure.

Zur Darstellung der entsprechenden freien Säure wurde der Ester mit einer hinlänglichen Menge concentrirter Natronlauge gekocht. Nach dem Ansäuern der Reaktionsmasse mit Salzsäure und mehrmaligem Ausschütteln mit Aether erhielten wir eine krystallinische Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Aether leicht rein zu erhalten war. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_6H_6O_6$ übereinstimmen.

	Ber. für $C_6H_6O_6$	Gefunden
C	41.38	41.13 pCt.
H	3.45	3.79 »

Die Substanz ist also Trimethylentricarbonsäure,



Sie krystallisirt aus Wasser in harten, glänzenden Prismen, die bei 184° schmelzen und sich dabei unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure zersetzen.

Die wässerige Ammonsalzlösung dieser Säure giebt mit Chlorcalcium, Kupfersulfat und Zinksulfat keine Fällung, dagegen erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse krystallinische Niederschläge.

Die Säure ist isomer mit Aconitsäure, Carboxylglutaconsäure u. s. w.

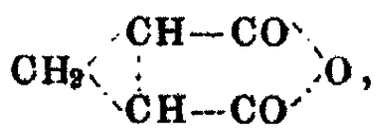
β-Trimethylendicarbonsäure.

Erhitzt man die Trimethylentricarbonsäure längere Zeit auf 184 bis 190° im Oelbade, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und es hinterbleibt ein braungelbes Oel, das bei nachheriger Destillation Wasser abgiebt und grösstentheils zwischen 260—280° übergeht. Das alsbald krystallinisch erstarrende Destillat ist als ein Gemenge von Trimethylendicarbonsäure und deren Anhydrid aufzufassen. Letzteres konnte durch Schütteln mit Aether, in dem es sich schwierig löst, leicht rein erhalten werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_5H_4O_3$	Gefunden
C	46.15	45.53 pCt.
H	4.61	4.83 »

Dieses Trimethylendicarbonsäureanhydrid,

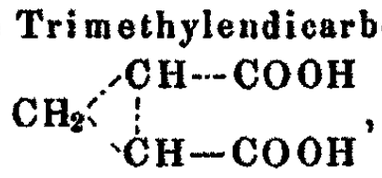


krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, die bei 57° schmelzen.

Wird das Anhydrid mit Wasser zusammen im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 140° erhitzt und die klare Lösung dann eingedampft, so erhält man glasglänzende, durchsichtige, gut ausgebildete prismatische Krystalle, die bei 137° schmelzen.

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C	46.15	46.00 pCt.
H	4.61	4.64 »

Die so gewonnene Trimethylendicarbonsäure,



ist mit keiner der bisher bekannten Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$

[1]) Diese Berichte XVI, 2189.

identisch, obgleich nach den Untersuchungen von Kanonnikow[1]) der Itaconsäure wegen ihres optischen Verhaltens die Formel der Trimethylendicarbonsäure zukommen sollte. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kochen der Säure oder deren Anhydrid mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat erhält man beim Einengen des Filtrats das Calciumsalz in seidenglänzenden Krystallen, die sich im lufttrockenen Zustande als wasserfrei erwiesen (Ca gefunden 24.30, ber. 23.8 pCt.).

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes der Trimethylendicarbonsäure giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse krystallinische Niederschläge. Eisenchlorid erzeugt hellgelbe Flocken, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind.

Unsere Arbeiten denken wir in dieser Richtung noch weiter auszudehnen, die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureester auf Acetessigester ist bereits im Gange, analoge Versuche mit Dibromhydrozimmsäureester sollen demnächst aufgenommen werden.

---

299. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Neunte Mittheilung.]

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

Ein neues Buttersäureferment.

Ausser dem Pasteur'schen Buttersäureferment und dem grossen Micrococcus, den ich in der dritten Mittheilung beschrieb und abbildete, giebt es noch einen dritten Spaltpilz, der milchsauren Kalk zu buttersaurem Kalk als Hauptprodukt vergährt.

Wenn man sich daran erinnert, dass die gewöhnliche alkoholische Gährung nicht allein von der Bierhefe, sondern auch noch von anderen Saccharomyces-Varietäten (oder Arten) und ferner von mehreren Mucorinen bewirkt wird, so hat es nichts Auffallendes, dass auch andere Gährungsvorgänge, beispielsweise die Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes durch mehrere specifisch verschiedene Spaltpilze erregt wird.

Die normale Form des Spaltpilzes ist kurz cylinderförmig, 0.7—1 Mikromm. breit, 1.8—2.4 Mikromm. lang.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 3050.

Die Formvariabilität ist ziemlich stark. Im Vacuum[1]) wird die Form kleiner, namentlich kürzer und nähert sich der Micrococcusform; der Durchmesser beträgt hier 0.6 Mikromm.

In Lösungen von Zuckerfleischextrakt ohne Zusatz von Calciumcarbonat wird die Form mit zunehmendem Säuregehalt immer grösser; die Breite erreicht 1.5 Mikromm., die Länge 7—8 Mikromm.; einzelne Zellen erreichen eine noch darüber hinausgehende monströse Länge.

Schwach alkalische Reaktion hat keinen Einfluss auf die Form, ebensowenig die Natur der kohlenstoffhaltigen und stickstoffhaltigen Substanz.

Es ist also nur das Vacuum und schwach saure Reaktion, die die Form verändern und zwar in entgegengesetztem Sinne.

Der protoplasmatische Inhalt der Zellen ist meist gekörnt; durch Jodlösung tritt keine Bläuung ein; nur werden zuweilen einzelne Theile des Inhaltes stärker gelb gefärbt als die Hauptmasse.

Der Spaltpilz zeigt mässige Eigenbewegung. Er bildet keine Schleimklumpen und keine Haut auf der Oberfläche der Culturflüssigkeiten.

Die Grenze der Vermehrungsfähigkeit liegt zwischen 46 und 46.5°.

Der Spaltpilz bildet — im Gegensatz zu dem Pasteur'schen Buttersäureferment — keine Dauersporen; die Tödtungsgrenze liegt in Folge dessen niedrig, nämlich zwischen 58 und 59°.

Bei 58° ist er nach $^1/_4$ Stunde noch lebend, nach $^1/_2$ Stunde todt.

Bei 59° ist er nach $^1/_4$ Stunde todt.

Mit zunehmendem Alter sinkt die Tödtungsgrenze; auch durch Cultur in ungünstigen Nährflüssigkeiten wird sie herabgedrückt.

Von dem Spaltpilz werden in Gährung versetzt: Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, milchsaurer Kalk, äpfelsaurer Kalk, weinsaurer Kalk, citronensaurer Kalk.[2])

Nicht in Gährung versetzt werden: Erythrit, Dulcit, Quercit.

Schwierig und nur in träge Gährung versetzt werden Glycerin und glycerinsaurer Kalk.

Der Spaltpilz scheidet keine Enzyme aus, die Stärke, Cellulose Eiweiss[3]) hydratisiren.

---

[1]) Meine Vacuumapparate bestehen aus drei Theilen, wovon zwei im Dampfkessel sterilisirt werden können. Reinkulturen lassen sich damit ebenso sicher durchführen als in gewöhnlichen Culturgefässen.

[2]) Das Verhalten des Pasteur'schen Buttersäurefermentes zu den drei letztgenannten Substanzen ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Der Bacillus butylicus setzt diese Substanzen nicht in Gährung.

Ueber das Verhältniss des Pasteur'schen Buttersäurefermentes zu dem Bacillus butylicus spreche ich mich weiter unten in der zweiten Bemerkung aus.

[3]) Der Bacillus butylicus hydratisirt leicht Eiweiss und Caseïn.

Er versetzt Peptonlösung nicht in Fäulniss; der Geruch bleibt auch nach Monaten rein.

Bei der Gährung des milchsauren Kalkes entsteht als Hauptprodukt Buttersäure, daneben auffallenderweise eine nicht unbedeutende Menge Propionsäure (und ein wenig Essigsäure); das Mengenverhältniss zwischen Buttersäure und Propionsäure ist etwa wie 8 : 1.

Der ziemlich allgemein angenommene Satz, dass bei der Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes keine Propionsäure entsteht, ist also für die hier vorliegende Buttersäuregährung nicht gültig.

Die Untersuchung der Gährungsprodukte des weinsauren Kalkes ergab ein unerwartetes Resultat: die flüchtige Säure bestand nämlich nur aus Essigsäure; keine Spur einer höheren Säure wurde gebildet.

Als nichtflüchtige Säure entstand Bernsteinsäure.

Benennt man Spaltpilze nach ihrem Hauptgährungsprodukt, so müsste man unseren Spaltpilz »Buttersäureferment« in Bezug auf den milchsauren Kalk und »Essigsäureferment« in Bezug auf den weinsauren Kalk nennen.

Dem Glycerin gegenüber verhält sich der Spaltpilz wie ein Aërobium; überlässt man jedoch die Culturen mehrere Wochen oder Monate sich selbst im Thermostat, so tritt schliesslich Gährung ein, wenn auch eine sehr träge, ausserordentlich langsam verlaufende.

Aehnlich verhält sich glycerinsaurer Kalk.

Der Spaltpilz verliert leicht die Fähigkeit Gährung zu erregen, gewinnt sie jedoch eben so leicht wieder.

Die Herabstimmung der Gährfähigkeit ist am leichtesten bei Culturflüssigkeiten von milchsaurem Kalk zu studiren.

In derartigen Culturen, in denen der Spaltpilz sich anfangs nur wie ein Aërobium verhält, sieht man nach 1 bis 2 Wochen oder noch später Gährung eintreten; in sehr seltenen Fällen unterbleibt sie auch gänzlich.

Die Bedingungen, unter denen die Gährfähigkeit herabgestimmt und andererseits wiedergewonnen wird, sind noch nicht so klar gelegt, als es wünschenswerth ist.

Im Folgenden beschreibe ich einige experimentelle Details.

Den Ausgangspunkt zu dieser Arbeit bildete eine in einem Vacuumapparat geführte Gährung von milchsaurem Kalk, zu welcher als Rohaussaat eine Messerspitze voll Kuhexkremente genommen worden war. Es wurden dann successive drei weitere Gährungen im Vacuum gemacht mit Aussaat von einem Tropfen Flüssigkeit der vorhergehenden Gährung. Das Vacuum sollte dazu dienen, aërobische Spaltpilze, die sich vor Beginn und nach Beendigung solcher Rohgährungen breit machen, auszuschliessen; ausserdem dienten die successiven Gährungen dazu, Einem Spaltpilz das Uebergewicht zu verschaffen. In dem vierten Vacuumversuch war denn auch das Pilzmaterial nahezu ein einheitliches.

Das Pilzmaterial wurde nun nach der Methode der Ein-Zell-Cultur völlig rein cultivirt. Ich bediene mich bei dieser und auch anderen Culturen ausser der Kölbchen mit Filtrirpapierverschluss auch vielfach der Pasteur'schen Kölbchen, die sehr empfehlenswerth sind. Es sind das Kölbchen mit aufgeschliffenem Helm, der in eine offene Röhre endigt, die mit Baumwolle ausgefüllt wird.

Zu dem grösseren Gährversuch mit milchsaurem Kalk wurden 500 g von dieser Substanz verwandt.

Nach 7 Wochen wurde die nahezu vergohrene Flüssigkeit untersucht.

Von den in 500 g milchsaurem Kalk enthaltenen 65 g Calcium waren 25.7 g an Kohlensäure, 36 g an flüchtige Säure, der Rest an unvergohren gebliebene Milchsäure gebunden.

Die Hauptmenge der flüchtigen Säure siedete bei 160—165°; sie betrug 63 g; darüber hinaus wurden noch 8 g vom Siedepunkt 165 bis 168° erhalten.

Die Abtrennung der Propionsäure verursachte einigen Zeitaufwand, gelang indess in befriedigender Weise. Um die Propionsäure möglichst rein zu erhalten, wurden die in der Nähe des Siedepunktes der Propionsäure liegenden Fraktionen, jede für sich, in die Aethylester übergeführt.

Nach wiederholten Fraktionirungen wurde eine grosse Fraktion 98—102° erhalten (der Siedepunkt des propionsauren Aethylesters ist 99°). Die Menge betrug 11.3 g, entsprechend 8.2 g Propionsäure. Der Ester wurde mit Barytwasser verseift und das Baryumsalz durch Verdunstenlassen zur Krystallisation gebracht. Die ganze Salzmenge wurde in klaren, scharf ausgebildeten, ziemlich grossen Krystallen erhalten. Von den 11 successiven Krystallisationen bestanden die ersten aus der monoklinen Form des Doppelsalzes von 4 Molekülen propionsaurem Baryum und 1 Molekül essigsaurem Baryum; die letzten aus der rhombischen Form des reinen propionsauren Baryums[1]). Die zwischenliegenden Krystallisationen bestanden aus einem Gemenge beider Formen.

Die Hauptmenge der Krystalle zeigte die rhombische Form[2]).

Für den Gährversuch mit weinsaurem Kalk wurden 588 g Weinsäure verwandt. Nach 14 Wochen wurde die Flüssigkeit untersucht,

---

[1]) Das Doppelsalz ist schwerer löslich als jeder der Componenten.

[2]) Diese beiden Krystallformen gehören mit zu den besten Erkennungsmerkmalen der Propionsäure: In der neueren und neuesten Literatur finden sich Nachweisungen von Propionsäure, die nur auf Bausch-Analysen von Salzen beruhen. Diese Angaben sind völlig werthlos, da sie gerade so gut auf Gemenge passen.

obwohl die Gährung noch nicht beendigt war; circa ein Viertel der Weinsäure war unvergohren geblieben.[1])

Die flüchtige Säure bestand aus Essigsäure; keine Spur einer höheren Säure war entstanden. Die zuerst übergehende Säure gab ein Silbersalz mit 64.99 pCt. Ag; essigsaures Silber verlangt 64.67. Eines der letzten Destillate wurde auf Ameisensäure geprüft; sie war nur in minimaler Menge vorhanden.

Die Bernsteinsäure wurde in bekannter Weise abgeschieden und nachgewiesen.

Sowohl bei der Gährung des milchsauren Kalkes als des weinsauren Kalkes entstand eine Spur Alkohol; die Menge desselben war zu gering, um seine Natur festzustellen.

Bemerkungen.

I. In dem 2. Band der Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt wiederholt Hueppe die in dem 1. Band von Koch, Gaffky und Löffler aufgestellte Behauptung, dass Flüssigkeiten im Dampfkessel nur ausserordentlich langsam die Temperatur des Dampfes annehmen. Hueppe bringt keine neuen Temperaturmessungen, sondern führt verdorbene Schaff'sche Milchflaschen vor, in welchen Spaltpilze auftraten, obwohl die Flaschen im Dampfkessel bei drei Atmosphären zwei Stunden lang erhitzt worden waren.[2])

Nach Hueppe »beweist dies von Neuem, dass die Vertheilung der Hitze in Flüssigkeiten, bei von allen Seiten gleichem Druck, wie er im Digestor vorhanden ist, eine überaus langsame ist.«

Von einer Kritik dieses monströsen Satzes nehme ich Umgang. Hueppe interpretirt das Verderben jener Milchflaschen unrichtig. Bei meinem Dampfkessel habe ich eine grössere Zahl (20) von Temperaturmessungen unter allen denkbaren Variationen vorgenommen, aus denen übereinstimmend hervorgeht, dass — im schroffsten Gegensatz zu der Behauptung von Koch, Gaffky, Löffler und Hueppe — Flüssigkeit selbst in grossen Quantitäten ausserordentlich rasch auf die zum Sterilisiren nothwendige Temperatur erhitzt werden können.

Beispielsweise wurde 1) eine cylinderförmige Flasche mit 6 L Wasser von Zimmertemperatur in den Dampfkessel eingesetzt und geheizt. Nach 43 Minuten zeigte das äussere Thermometer 110°, auf dieser Temperatur wurde noch 15 Minuten lang erhalten, wobei

---

[1]) Die Unvollständigkeit der Gährung ist sehr wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass zu wenig Wasser (5 Liter) genommen worden war und dass die Anhäufung des essigsauren Kalkes dem Spaltpilz schädlich war.

[2]) In der Schaff'schen Patentschrift ist von zwei Atmosphären die Rede und weiterhin von einer Temperatur von 100° C., was übrigens ein Druckfehler anstatt 120° C. sein dürfte.

das Thermometer noch einen halben Grad stieg. Das Maximumthermometer in der Flasche zeigte 110°.

2) Der nämliche Versuch mit der Abänderung, dass in dem Moment, in welchem der Quecksilberfaden des äusseren Thermometers 110° erreichte, der Gashahn zugedreht wurde, ergab: das innere Maximumthermometer zeigte $102^1/_2$°.

3) Der nämliche Versuch mit der Abänderung, dass die 6 L Wasser in 6 Einliterflaschen vertheilt und so die Oberfläche vergrössert wurde, ergab: Nach 36 Minuten erreichte das äussere Thermometer 110°; in diesem Moment wurde der Hahn zugedreht; das innere Maximumthermometer zeigte $109^1/_2$°.

4) Eine Flasche mit 6 L Wasser. Hoher Gasdruck. Nach 31 Minuten zeigt das äussere Thermometer 120°. Es wird noch 12 Minuten lang auf der Temperatur 120—122° erhalten. Das Maximumthermometer in der Flasche zeigte 122°.

Alle übrigen Versuche lauten in demselben Sinne.

Vergleichsweise sei ein Versuch von Koch, Gaffky und Löffler erwähnt.

Sie setzen einen Kolben mit 1 L Wasser in den Dampfkessel. Nach 30 Minuten zeigt das äussere Thermometer 127°; jetzt wird der Hahn zugedreht. Bei dem Maximumthermometer im Innern ist der niedrigste Punkt der Skala, 65°, noch nicht erreicht.

Koch, Gaffky und Löffler machen über ihr Maximumthermometer keine Angaben.

Bei meinen Versuchen verwandte ich theils Magnus'sche Maximumthermometer mit einer Walferdin'schen Vorrichtung zum bequemen Einfüllen des Quecksilbers vor jedem erneuten Versuch, theils Maximumthermometer, die auf dem Princip beruhen, dass Quecksilber beim Ausdehnen leicht durch einen Capillarraum geht, beim Zusammenziehen jedoch an dieser Stelle abreisst.

Bei obigen Versuchen befand sich das Quecksilbergefäss des Maximumthermometers 20 resp. 22 cm tiefer als das des äusseren Thermometers, welches 10 cm tief in den Dampfraum hineinragt.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass an meinem Dampfkessel kein Dampfhahn angebracht ist. Das Erhitzen geschieht also eigentlich durch heisse, feuchte Luft, die Wärmeabgabe hauptsächlich durch Bethauung, der Wärmeausgleich durch heftige durch die Temperaturdifferenzen bedingte Flüssigkeitsströmungen.

Der von Heydenreich kürzlich in den C. r. d. l'Acad. sc. ausgesprochenen Meinung, dass luftfreier Wasserdampf vorzuziehen sei, kann ich nicht beipflichten.

Ich komme jetzt auf die verdorbenen Milchflaschen zurück. Der Grund des Verderbens liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht wie Hueppe meint daran, dass die Milchflaschen nach zweistündigem Er-

hitzen bei drei Atmosphären noch nicht sterilisirt waren, sondern an einem Fehler des Verschlusses. Korkverschluss bietet bekanntlich keine sichere Garantie gegen nachträgliche Infektion[1]).

Ich habe im Laufe der letzten Jahre mehrere Tausende von Flüssigkeiten verschiedenster Art im Dampfkessel erhitzt; die Zeit des Erhitzens, das Anwärmen mit eingerechnet, betrug $1^1/_4$ Stunden. Es kam mir kein einziger Fall vor, dass eine Flüssigkeit nicht sterilisirt gewesen wäre.

II. Was das Verhältniss des Pasteur'schen Buttersäurefermentes zu dem Bacillus butylicus anbelangt, so war ich der Ansicht, dieselben seien als zwei specifisch verschiedene Spaltpilze auseinanderzuhalten. Es waren zwei Punkte, die einer Identificirung im Wege standen.

1) In zahlreichen variirten Versuchen gelang es mir nicht, mit dem *Bacillus butylicus* milchsauren Kalk in Gährung zu versetzen.

2) Das Pasteur'sche Buttersäureferment ist ein Anaërobium *par excellence*; es wird durch den Sauerstoff der Luft geschwächt, vielleicht sogar getödtet, während im Gegensatz hierzu der *Bacillus butylicus* sich bei Luftzutritt in der üppigsten Weise vermehrt.

Nachdem ich indessen in letzter Zeit in zahlreichen Versuchen das Verhalten von Spaltpilzen zu Culturlösungen von milchsaurem Kalk näher kennen gelernt habe, erscheinen mir die erwähnten Widersprüche in einem anderen Lichte und ich möchte die Möglichkeit der Identität nicht abweisen.

Gerade der milchsaure Kalk ist von allen vergährbaren Substanzen diejenige, der gegenüber Spaltpilze ihre Gährfähigkeit ausserordentlich leicht verlieren; mein *Bacillus butylicus* konnte sich in diesem Zustande der Gährunfähigkeit befinden.

Was ferner die Anaërobiosie des Pasteur'schen Buttersäurefermentes anbelangt, so ist dieselbe keine so absolute, als es nach den ersten kurzen Mittheilungen Pasteur's aufgefasst wurde; Pasteur selbst discutirt diesen Gegenstand ausführlicher in seinen 1876 erschienenen *Etudes sur la bière* und weist die Möglichkeit nicht von der Hand, dass das Buttersäureferment wohl auch bei gemässigtem Luftzutritt leben könne.

Die Frage der Identität oder Verschiedenheit der beiden Spaltpilze wäre leicht zu entscheiden, wenn man das Pasteur'sche Buttersäure-

---

[1]) Ein sehr bequemes und pilzdichtes Verschlussmittel für sterilisirte Flüssigkeiten, die transportfähig sein sollen, ist der Porzellanknopf-Kautschuckverschluss. Ich setze den Verschluss lose auf und klemme erst nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampfkessels vor dem Herausnehmen vorsichtig zu. Die Flaschen wurden mir von Desaga in Heidelberg besorgt, der sie in der Glashütte mit der grössten Sorgfalt kühlen liess, so dass sie, obwohl dickwandig, ein sehr rasches Erhitzen im Dampfkessel aushalten.

ferment, entnommen einer Gährung von milchsaurem Kalk, durch Ein-Zell-Cultur rein cultivirte und dann untersuchte, was es mit dem Glycerin macht.

Ich habe diesen Weg auch vor längerer Zeit versucht, bin aber sofort auf eine Schwierigkeit gestossen, die mir damals schwer verständlich war, und die mich veranlasste, den Versuch abzubrechen. Der so erhaltene reine Spaltpilz setzt nämlich zwar Zucker in Gährung, dagegen nicht milchsauren Kalk; letzterem gegenüber verhielt er sich nur als Aërobium. Ich nahm damals eine ziemlich complicirte Interpretation an; heute dagegen möchte ich annehmen, dass der reine Pilz wirklich das Pasteur'sche Buttersäureferment war, dass er jedoch die Fähigkeit, milchsauren Kalk zu vergähren, verloren hatte.

Ich werde den Versuch gelegentlich wieder aufnehmen und die Frage zu entscheiden suchen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Wort bemerken über die Identificirung von Prazmowski's *Clostridium butyricum* mit Pasteur's Buttersäureferment. Als Beleg für die Identität bringt Prazmowski weiter nichts als die Angabe, dass aus Dextrin Buttersäure entstand.

Hiergegen ist einzuwenden, dass es viele specifisch verschiedene Spaltpilze geben kann, die aus dieser oder jener Substanz Buttersäure bilden und die mit Pasteur's Buttersäureferment in keinem Zusammenhang stehen.

III. In einer älteren Mittheilung bezeichnete ich den Spaltpilz, der Glycerin zu Aethylalkohol vergährt, als *Bacillus subtilis*. Hiergegen erhoben einige Autoren Einspruch.

Es ist hierauf zu bemerken, dass verschiedene Autoren unter *Bacillus subtilis* ganz Verschiedenes verstehen. Ferd. Cohn, der den Namen *Bacillus subtilis* einführte, verstand darunter den Spaltpilz, den man erhält, wenn man Heu-Waschwasser kocht; die Sporen des *Bacillus subtilis* widerstehen der Siedehitze. Cohn selbst legte seinem *Bacillus subtilis* Gährwirkung bei; er erwähnt, dass in den Lübecker Conservenfabriken Erbsen, die nur auf 100° erhitzt waren, in Gährung übergingen.

Ich fand dann, dass beim Kochen von Heu-Waschwasser (dem Glycerin, Salze und Calciumcarbonat beigefügt war) die Sporen zweier specifisch verschiedenen Spaltpilze der Siedhitze widerstehen; der eine Spaltpilz ist ein Aërobium, der andere vergährt Glycerin zu Aethylalkohol.[1]) Es kommt nun darauf an, welchem von diesen beiden Spaltpilzen man den Namen *Bacillus subtilis* beilegt. Nach der ur-

[1]) Die Sporen des Aërobiums sind widerstandsfähiger als die des anderen Spaltpilzes, so dass, wenn man sehr lange kocht, nur das Aërobium am Leben bleibt.

sprünglichen Cohn'schen Definition hat der eine soviel Berechtigung darauf wie der andere.

IV. Duclaux bemerkt in seiner Microbiologie, meine Angabe, *Mucor racemosus* [1]) invertire Rohrzucker, sei unrichtig; er beruft sich dabei auf Versuche von Gayon mit verschiedenen Mucorinen, unter denen sich übrigens *Mucor racemosus* gar nicht befindet.

Ich halte die Exaktheit meiner Angabe aufrecht; dieselbe wurde von Brefeld bestätigt (Landw. Jahrbücher Bd. V, S. 308).

Im Uebrigen wäre eine Wiederholung der Gayon'schen Versuche in Bezug auf *Mucor Mucedo* und *Mucor stolonifer* von anderer Seite wünschenswerth.

Strassburg, Privatlaboratorium.

---

300. Hermann W. Vogel: Ueber die Hilfsmittel, photographische Schichten für grüne, gelbe und rothe Strahlen empfindlich zu machen.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Im VI. Jahrgang dieser Berichte veröffentlichte ich eine Abhandlung über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben, in welcher ich nachwies, dass es möglich ist, Silberhaloïdsalze, in erster Linie Bromsilber für jede beliebige Farbe empfindlich zu machen durch Beimischung gewisser Stoffe, welche diese Farben absorbiren. (Diese Berichte VI, 1302.) Ich betonte, wie wichtig dieses Princip für die photographische Technik sei, bei welcher sich manche Farben übertrieben wirksam erweisen, z. B. Cobalt und Ultramarinblau, welche weiss werden, und andere hellleuchtende dagegen, wie Chromgelb, Mennige, so wenig wirksam sind, dass sie wie Schwarz erscheinen, und ich zeigte an einem Beispiele (Aufnahme eines dunkelblauen Bandes auf hellgelbem Grunde), dass es in der That möglich sei, nach diesem Principe Photographien in richtigen Tonwerthen zu erhalten (a. a. O. p. 1305).

Dennoch blieb die Sache vorerst für die photographische Praxis wenig fruchtbar. Der Umstand, dass ich mit Trockenplatten experimentirte, die vor 11 Jahren noch nicht mit der Leichtigkeit und Sicherheit gehandhabt werden konnten, wie jetzt; ferner der andere Umstand, dass manche der von mir benutzten optischen Absorptionsmittel (meist

---

[1]) Um diesen handelt es sich hier; vgl. diese Berichte IX, 1352 Anmerkung.

Theerfarbstoffe) oft zersetzend auf photographische Präparate wirkten, machten die Anwendung des Princips zu einem schwierigen; daher erklärte es sich auch, dass eine Reihe sehr tüchtiger Photochemiker, wie Abney, Monckhoven, Lea, meine Versuche ohne Erfolg wiederholten (diese Berichte VII, p. 977), so dass meine Resultate vielfach angezweifelt wurden. Erst Becquerel in Paris und Waterhouse in Calcutta erlangten zwei Jahre später die gleichen Ergebnisse wie ich (photographische Mittheilungen 1875, S. 196); sie benutzten neben den von mir versuchten Farbstoffen noch verschiedene andere, so z. B. Becquerel das Chlorophyll, Waterhouse das Eosin. Im Jahre 1877 versuchten Ducos du Hauron in Paris und Albert in München mein Princip praktisch anzuwenden zur Aufnahme von Negativen nach der Natur, in denen ausschliesslich die rothen, resp. die gelben und blauen Töne zur Wirksamkeit gelangen sollten. Diese Negative wurden zur Herstellung von Lichtdruckplatten verwendet, welche nach Art der Chromolithographie auf dasselbe Blatt über einander gedruckt, Photographien in natürlichen Farben liefern sollten. Dieser Zweck wurde freilich in so fern nicht erreicht, als die Wahl der Farben, mit welchen die Lichtdruckplatten abgedruckt wurden, im Belieben des Druckers stand (photographische Mittheilungen XIV, p. 176, ferner Vogel, Lehrbuch der Photographie, III. Auflage, p. 156). Aber die Versuche zeigten wiederum, dass es möglich sei, schwarze Bilder in richtigeren Tonverhältnissen der farbigen Originale zu gewinnen, als mit dem alten Verfahren. Braun in Dornach und Albert jun. in München verfolgten die Sache weiter (photographische Mittheilungen XX, p. 309). Ueber ihre Verfahrungsweisen drang jedoch nichts in die Oeffentlichkeit. Dieser Umstand veranlasste mich, meine Experimente von Neuem aufzunehmen. Ich unterzog hierbei die bereits bekannten farbigen Absorptionsmittel einer weiteren Untersuchung in Bezug auf ihre Wirkung auf die jetzt üblichen, wichtigsten photographischen Schichten, nasse (das ist von Silberlösung feuchte) und trockene Collodiumplatten und trockene Gelatinplatten. Es zeigte sich hierbei, wie dieselben Farbstoffe, verschiedenen Schichten imprägnirt, sehr verschiedenartig wirken. So giebt z. B. Methylviolett in trocknen Bromsilbercollodiumplatten, mit Sonnenspectrum probirt, eine ausgezeichnete Orangeempfindlichkeit, die der Blauempfindlichkeit nahe gleichkommt, während bei Gelatinbromsilberplatten die Orangeempfindlichkeit, die es bewirkt, höchstens $^1/_{50}$ der Blauempfindlichkeit ist und nasse Collodiumplatten noch viel ungünstigere Verhältnisse zeigen. Ganz entgegengesetzt verhielt sich Eosin. Dieser Farbstoff gab in Lösungen 1 : 400, zu 2 pCt. einer Bromsilbergelatine beigemischt eine Gelbempfindlichkeit im Spectrum, die etwa $^1/_3$ der Blauempfindlichkeit war, bei Bromsilbercollodium bewirkte er aber eine Empfindlichkeit für Gelb, gleich der Blauempfindlichkeit; bei nassen (d. h. feucht

unter Silbernitratlösung exponirten) Bromsilbercollodiumplatten gab er aber eine Empfindlichkeit für Gelb, welche die für Blau um das 8—10-fache überstieg.

Den eigenthümlichen Grund dieser ganz ausserordentlich günstigen Wirkung des Eosins bei »nassen« Collodiumschichten erkannte ich bald.

Versetzt man Eosinlösung mit Silbernitratlösung, so bildet sich ein rother Niederschlag von Tetrabromfluoresceïnsilber; derselbe wird von verdünnter Essigsäure, die das Tetrabromfluoresceïnkalium sofort zerstört, nicht verändert und erweist sich als merklich lichtempfindlich. Ich suchte den Niederschlag in Roh-Collodium zu erzeugen, indem ich ein mit 5 pCt. Eosinlösung versetztes Collodium auf eine Glasplatte trug und in eine Silberlösung tauchte. Die Platte zeigte feucht, dem Spectrum exponirt, eine sehr merkliche Wirkung im Gelbgrün, zwischen den Fraunhoferlinien *D* und *E*, die bei längerer Exposition sich, der Absorption des Eosins entsprechend, bis *F* erstreckte. Im Blau und Violett des Spectrums zeigte sich dagegen nicht die Spur einer Wirkung. Somit bildet Eosinsilber einen lichtempfindlichen Stoff, der im Gegensatz zu den Silberhaloïdsalzen seine höchste Empfindlichkeit im Grüngelb hat, entsprechend seiner optischen Absorptionsfähigkeit für die gedachten Strahlen.

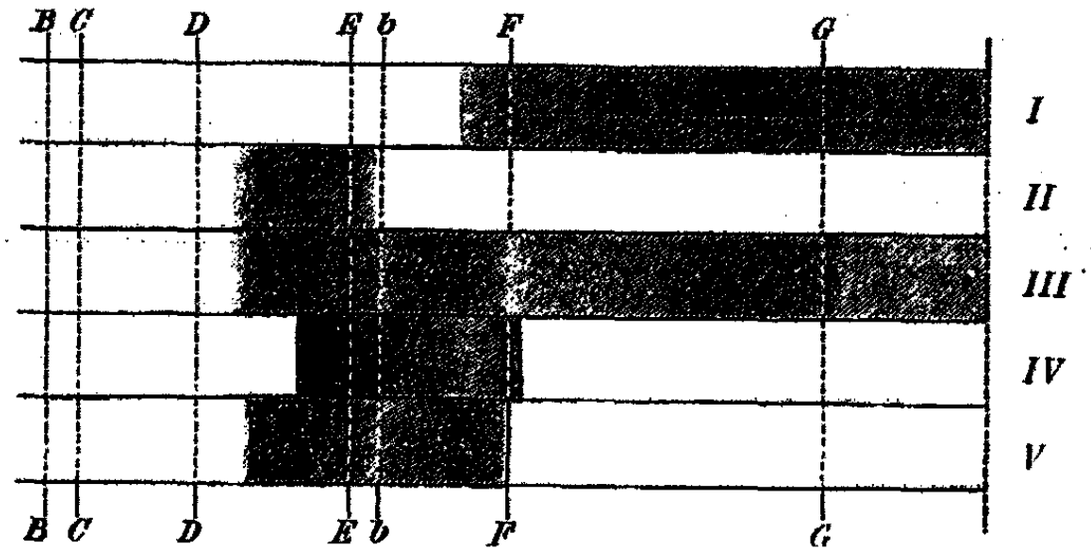
Diese Wirkung des Eosinsilbers zeigt sich nun auch und zwar in noch effektvollerer Weise bei Bromsilberplatten, die man erhält, wenn man Bromcadmiumcollodium, das 5 pCt. Eosinlösung enthält, auf eine Glasplatte trägt und in Silberauflösung taucht. Hier schlägt sich Bromsilber und Eosinsilber zu gleicher Zeit nieder; letzteres wirkt auf ersteres zugleich als optischer und chemischer Sensibilisator (siehe diese Beriche IX, p. 667), und in Folge dieser doppelt günstigen Wirkung, welche jedenfalls noch durch die Eigenlichtempfindlichkeit des Eosinsilbers gesteigert wird, tritt dann die Gelbwirkung auf Bromsilber in ausgezeichneter Weise hervor, so dass sie in der That die in Folge der Absorption des Bromsilbers für blaue Strahlen vorhandene Blauwirkung um das acht- bis zehnfache übertrifft. Hierbei wirkt aber noch der eigenthümliche Umstand mit, dass die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Blau durch die Gegenwart des Eosins merklich herabgedrückt wird, so dass eine Aufnahme des Spectrums mit Eosinbromsilber unter Silberlösung in 10 Secunden im Blau keine grössere Intensität zeigt, als eine Aufnahme mit reinem Bromsilber unter Silberlösung in 4 Secunden.

Bei Zumischung von Eosinlösung zu Bromsilber-Emulsionen, die von Silbernitrat gänzlich frei sind, kann sich kein Eosinsilber bilden und daher wirkt es hier nur als rein optischer Sensibilisator. Dass dessen Wirkung bei Collodiumbromsilber relativ günstiger erscheint, als beim Gelatinbromsilber, rührt nur daher, dass in letzterem

eine ganz andere Modifikation des Bromsilbers gegenwärtig ist, als in ersterem (siehe diese Berichte XVI, p. 1170).

Mischungen von Jod- und Bromsilber zeigen diese starke Ueberlegenheit der Gelbempfindlichkeit im Vergleich zur Blauempfindlichkeit nicht. Dennoch sind auch solche Platten bei geringem Jodsilbergehalt für Gelb etwa 4 mal so stark empfindlich als für Blau.

Fig. 1.



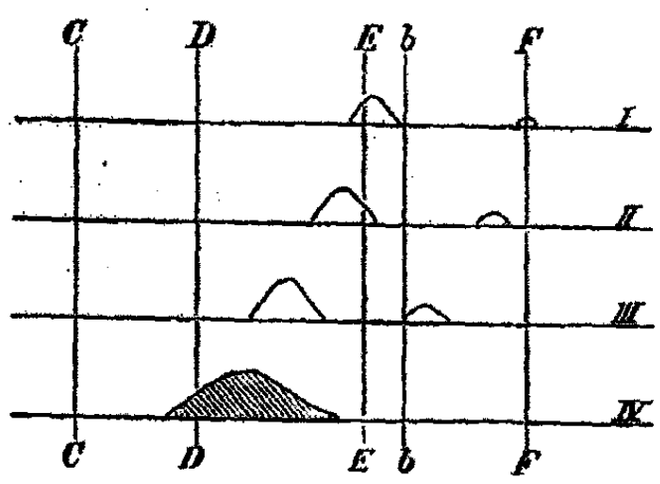
I. Wirkung des Sonnenspektrums auf jodhaltiges Bromsilber unter Silbernitratlösung; II. Wirkung des Sonnenspektrums auf reines Eosingefärbtes Bromsilber unter Silbernitrat bei kurzer Exposition; III. Wirkung des Sonnenspektrums auf jodhaltiges, Eosingefärbtes Bromsilber unter Silbernitrat bei kurzer Exposition; IV. Absorptionsspektrum der Eosinalkohollösung; V. Absorptionsspektrum des festen Eosins.

Das Studium der spectralen Erscheinungen auf optischem und photographischem Wege zeigt in interessantester Weise den Zusammenhang zwischen Absorption und Chemismus, auf dem das ganze von mir aufgestellte Princip beruht. Beistehende Figur stellt denselben übersichtlich dar. Streifen IV, Fig. 1, zeigt das Absorptionsspectrum des Eosins in alkoholischer Lösung, Streifen V das desselben Stoffes im festen Zustande, Streifen II die Wirkung des Sonnenspectrums auf eosingefärbtes Bromsilbercollodium unter Silberlösung exponirt, III die Wirkung des Spectrums auf eosingefärbtes Bromsilber bei einem geringen Gehalt an Jodsilber. Bei diesem tritt auch der zweite Absorptionsstreifen des Eosins zwischen *b* und *F* als Wirkungsstreifen schwach hervor. I zeigt die photographische Wirkung des Spectrums auf ungefärbtes Bromsilber bei geringem Jodsilbergehalt. Man erkennt, dass dieselbe der Wirkung des blauen Theils in III entspricht.

Wie man bemerkt, stimmen die photographischen Wirkungsstreifen im Gelbgrün in der Lage nicht genau mit der des stärksten Absorptionsstreifens in III überein. Dieser Umstand erklärt sich aus der bekannten

Einwirkung des Mediums auf die Lage der Absorptionsstreifen. Dieselben rücken oft um so weiter nach Roth hin, je stärker die Dispersion des Mediums ist (Kundt's Regel). In der That ist Collodium ein stärker dispergirendes Mittel als Alkohol. Dazu kommt aber, dass die Absorptionsstreifen des Tetrabromfluoresceïnsilbers bereits gegen Tetrabromfluoresceïnkalium eine kleine Verschiebung nach Roth hin zeigen. (Vergleiche die schematisch dargestellten Absorptionsspectren I und II, Fig. 2.)

Fig. 2.



Absorptionsspektrum d. Eosins.

» » Tetrabromfluoresceïnsilbers.

» » Cyanosins.

Wirkung d. Sonnenspektrums auf Cyanosinbromsilber.

Noch auffallender tritt diese in anderen Eosinderivaten, z. B. dem Aethyleosin, hervor (im Handel als Cyanosin bezeichnet), siehe Spectrum III, Fig. 2. Hier liegt der Hauptabsorptionsstreifen der alkoholischen Lösung in der Mitte zwischen *D* und *E*. Dem entsprechend liegt auch bei mit Cyanosin gefärbten Bromsilberplatten das Maximum der Wirkung im Gelbgrün weiter nach Roth hin (vergleiche Fig. 1, Streifen II und Fig. 2, Curve IV[1]). Es ist wahrscheinlich, dass in noch höher äthylirten Eosinderivaten diese Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth hin noch stärker ist, als bei dem Cyanosin.

Dieser Umstand hat keineswegs nur ein theoretisches, sondern auch ein praktisches Interesse, indem dadurch die Empfindlichkeit für rein gelbes Licht [das gewöhnliche Eosin ist, der Stelle seines Absorptionsstreifs entsprechend, mehr grüngelb als gelb empfindlich] wesentlich erhöht wird.

Färbt man photographische Bromsilberschichten mit Eosin und versucht damit farbige Stoffe, z. B. die Farbentafel meines Lehrbuchs der Photographie (Berlin, bei Oppenheim), aufzunehmen, so bemerkt man von der bei Spectralaufnahmen hervortretenden ausgezeichneten Grüngelbempfindlichkeit nur wenig.

Dagegen tritt die Blauempfindlichkeit in intensiver Weise auf. Der Grund liegt darin, dass die Helligkeitsunterschiede zwischen dem

[1]) In dieser Curve ist nur die Wirkung des Spektrums in dem Theile *C* bis *E* dargestellt.

glühenden Spectrumgelb und den hellsten gelben Pigmenten ganz enorme sind; während die Differenz in der Helligkeit zwischen Spectrumblau und hellen blauen Farben, z. B. Ultramarin, erheblich geringer erscheint.[1])

Man ist deshalb genöthigt, bei Aufnahme farbiger Objecte das Blau dadurch herabzustimmen, dass man ein gelbes Glas zwischen Object und Apparat einschaltet. Dieses absorbirt die blauen Strahlen ganz oder zum Theil, während das Gelb viel weniger geschwächt hindurchgeht.

Dieses Mittel wandte ich bereits vor 11 Jahren mit Erfolg an (diese Berichte VI, 1302) und noch leichter als damals mit Corallin, glückte mir es jetzt mit Eosinbromjodsilbercollodium eine Aufnahme meiner Farbentafel in annähernd richtigen Tonwerthen (das Gelb hell, das Blau dunkel) zu erhalten.[2])

Selbstverständlich haben in dieser Farbentafel die Farben nur gewirkt vermöge derjenigen Strahlen, für welche Eosinbromjodsilber empfindlich ist, also entsprechend dem Spectrumbilde Fig. 1, No. III, vermöge der blauen, grünen und grüngelben. Die grüngelben Strahlen werden, der Absorption entsprechend, natürlich am stärksten wirken. Daher bildet sich denn auch Schweinfurter Grün sehr hell ab. Aber auch die gelb erscheinenden Farbstoffe reflektiren gelbgrünes Licht genug, um ebenfalls als hell zu wirken. Die Rosa- und blauen Töne wirken vermöge der von ihnen reflektirten blauen Strahlen und so kommt denn in der That ein Bild zu Stande, welches bedeutend besser den richtigen Tonwerthen entspricht, als die Aufnahme mit den bisherigen photographischen, vorzugsweise für blaue Strahlen empfindlichen Platten.

Nur die orangefarbenen und rothen, sowie die tiefdunklen gelben Töne, die man als Sepia, Braun, Rostfarbe bezeichnet, äussern keine Wirkung auf die eosingefärbten Bromsilberschichten. Daher markiren sich diese Töne ebenso dunkel, wie mit den alten photographischen Präparaten.

Dennoch ist der gewonnene Vortheil ein beträchtlicher und erleichtert namentlich die äusserst mühsame und kostspielige Negativretouche bei Aufnahme von Oelgemälden. Nicht minder wichtig ist aber die erreichte Gelbempfindlichkeit für wissenschaftliche, z. B. spectroscopische oder microscopische Aufnahmen.

---

[1]) Ist das Blau sehr dunkel, z. B. das Indigo der Soldatenröcke, so ist die photographische Wirkung desselben in der That nicht anders als die des Schwarz.

[2]) Die Photographie derselben ist publicirt in den photographischen Mittheilungen, Verlag von R. Oppenheim, Berlin, Maiheft I und II, 1884. Dort habe ich auch die Beschreibung des modus operandi gegeben, dessen Erörterung mich hier zu weit führen würde.

Aber der einmal betretene Weg eröffnet die sichere Aussicht, auch die orangefarbenen und rothen Töne zur Wirkung zu bringen; es kommt nur darauf an, dem Eosin einen andern Farbstoff zu substituiren, dessen Absorptionsstreif im Roth liegt und der, gleich dem Eosin, eine Silberverbindung zu bilden vermag.

Für Trockenplatten ist es bereits jetzt ein Leichtes, Rothempfindlichkeit und Orangeempfindlichkeit durch Zusatz von Roth oder Orange absorbirenden Farbstoffen zu erhalten.

So macht Methylviolett das trockne Bromsilbercollodium ausgezeichnet orangeempfindlich, das Aldehydgrün dasselbe rothempfindlich.

Ich habe oben bereits bemerkt, dass Eosin auf blauempfindliches Bromsilber der Gelatinemulsionen weniger günstig wirkt, wie auf Collodiumbromsilber. Doch zeigte sich hierbei, dass die Qualität der Bromsilbergelatinemulsionen von sehr erheblichem Einfluss ist. Manche erlangen eine Gelbempfindlichkeit, die höchstens $^1/_{50}$ der Blauempfindlichkeit beträgt, bei andern von mir präparirten ist die Gelbempfindlichkeit $^1/_3$ oder $^1/_2$ bis das Doppelte der letzteren. Die saure Reaktion der Emulsionen ist nicht der Grund dieser Erscheinung, denn sie zeigt sich auch bei Neutralisirung mit Ammon. Auch anderen Farbstoffen gegenüber verhalten sich verschiedene Bromsilberemulsionen verschieden.

Auf eine interessante Erscheinung, die ich auch bei meinen Versuchen beobachtete, hat Dr. Eder in Wien zuerst aufmerksam gemacht, nämlich, dass die Gelbempfindlichkeit eosingefärbter Gelatinplatten im nassen Zustande ganz bedeutend grösser sein kann, als im trocknen. In der That erhielt ich bei einer Probe Platten, die nass fünfmal stärker gelbempfindlich waren, als trockne. Die Erscheinung ist nach dem innigen Zusammenhang zwischen Absorption und Chemismus leicht daraus zu erklären, dass die Absorption der Eosinlösung ganz bedeutend stärker ist, als die Absorption des festen Farbstoffs. Die Intensität der Absorptionsstreifen in Fig. 1, No. IV und V giebt ein Bild davon.

Ausser Eosin habe ich noch Tetrajodfluorescein, Dijodfluorescein, Tetrabromdinitrofluorescein, Methyleosin und Dichlorfluorescein untersucht. Die Absorptionsspectren dieser Körper sind fast genau identisch, so erheblich sie auch in Bezug auf Stärke der Fluorescenz differiren. Der Absorption entsprechend ist auch ihre sensibilisirende Wirkung auf Bromsilbercollodium analog; sie zeigen nur quantitative Unterschiede. Am schwächsten gelbempfindlich machend wirkt Methyleosin und Tetrabromdinitrofluorescein. Dagegen tritt der zweite Absorptionsstreif zwischen *b* und *F* bei Methyleosin durch seine photographische Wirkung auffälliger hervor.

Die Jodsubstitutionsprodukte zeigten sich den Bromsubstitutionsprodukten insofern überlegen, als sie intensivere Bilder gaben.

Auf Chlorsilber habe ich diesmal meine Untersuchungen nicht ausgedehnt, obgleich dasselbe mir früher hochinteressante Resultate gab und namentlich Platten lieferte, deren Gelbempfindlichkeit der Blauempfindlichkeit weit überlegen war (diese Berichte VII, p. 549).

Dr. Eder hat neuerdings bei Experimenten mit gefärbten Jodchlorsilberschichten vielversprechende Resultate erhalten. (Photogr. Corresp. 1884, p. 120.)

Berlin, im Mai 1884.

---

301. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl.

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

Fittig und Büchner[1]) isolirten im Jahre 1875 aus den zwischen 242—263° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 71° und dem Siedepunkt 245—250°, den sie für Diphenyl erklärten. Leider haben damals diese Herren unterlassen, eine Analyse des erhaltenen Körpers auszuführen und ihre so mehr oder weniger willkührliche Annahme dadurch zur absoluten Sicherheit zu erheben. Später[2]) bemerkte Reingruber in seiner Abhandlung über das Methylnaphtalin, dass es ihm allerdings gelungen sei, aus den festen Abscheidungen der entsprechenden Fraktionen Körper vom Schmelzpunkt 71° zu isoliren, dass aber bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol diese Abscheidungen sich stets als unreines Naphtalin erwiesen hatten. Durch die Erfahrungen Reingruber's konnte das Vorkommen des Diphenyls im Theeröl in Frage gestellt erscheinen und aus diesem Grunde halte ich es nicht für überflüssig, meine Erfahrungen darüber kurz mitzutheilen.

Durch sorgfältiges Fraktioniren der zwischen 200—300° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls, selbstredend nach vorhergehender Entfernung der Phenole, Amine u. s. w., gelang es mir, ein wesentlich zwischen 245—255° siedendes Oel zu erhalten. Beim Abkühlen auf —15° erstarrte es; nach dem Absaugen der anhaftenden Flüssigkeit und Auspressen des Rückstandes fand ich, dass derselbe wesentlich aus β-Methylnaphtalin bestand. War im Theeröl wirklich Diphenyl vorhanden, so musste es in so geringer Menge vorkommen, dass es von den bei nahe liegenden Temperaturen siedenden Oelen in Lösung gehalten wurde. Diese Oele bestehen im wesentlichen aus Mono- und

---

[1]) Diese Berichte VIII, 22.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 167.

Dimethylnaphtalin. Da das Naphtalin und seine Homologen beim Schütteln mit Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Sulfosäuren übergehen, so schien mir der Versuch nicht unlohnend, die erwähnte Fraktion mit circa 75 Vol.-pCt. Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 40—50° zu behandeln. Meine Erwartungen bestätigten sich vollkommen: die Oele gingen in Form von Sulfosäuren in Lösung und der noch flüssige Rückstand zeigte den charakteristischen Geruch des Diphenyls, das durch Abkühlen, Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Später fand ich, dass auch die von 242—245° übergehende Fraktion noch Diphenyl enthielt. Nach gründlicher Behandlung mit Schwefelsäure erstarrte das rückbleibende Oel schon in der Wärme, und ein einfaches Abpressen genügte, um den Schmelzpunkt des Produktes auf 68° zu bringen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte mir das Diphenyl analysenrein.

Im offenen Rohr verbrannt, gaben 0.2317 g Substanz:

$$CO_2 = 0.7958\,g$$
$$H_2O = 0.1373\,g$$

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93.66	93.51 pCt.
H	6.56	6.49 «

wodurch das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl erwiesen ist.

Falls Fittig und Büchner wirklich Diphenyl in Händen hatten, ist zu vermuthen, dass diese Herren ein Theeröl verarbeiteten, das aus einem besonders diphenylreichen, vielleicht bei sehr hoher Temperatur entstandenen Theer gewonnen war.

Auch die Homologen des Diphenyls scheinen in geringer Menge im Theer vorhanden zu sein. Bis jetzt ist es mir zwar noch nicht gelungen das bei 121° schmelzende *p*-Ditolyl zu isoliren, doch erhielt ich ein bei 267° (uncorr.) siedendes Oel, das den charakteristischen Geruch der Diphenylverbindungen hat und vermuthlich ein Methyldiphenyl ist. Ueber diesen Körper hoffe ich bald näheres mittheilen zu können.

Mannheim, den 11. Mai 1884.

302. Br. Pawlewski: Ueber Aethylphenylcarbonat.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Wenn man zu einer Mischung aus 42 g (½ Molekül) Phenol und 54 g ½ Molekül) Aethylchlorocarbonat Aluminiumchlorid nach und nach zufügt, tritt sehr lebhafte Reaktion ein; das Aluminiumchlorid löst sich sehr schnell auf, die Mischung erhitzt sich stark und scheidet reichlich salzsaures Gas aus. Anfangs muss man den Reaktionskolben mit Wasser kühlen, um die Reaktion zu mildern und Verlust des Aethylchlorocarbonats durch Destillation zu vermeiden. Das Aluminiumchlorid wird so lange hinzugefügt, bis sich beträchtliche Mengen Salzsäure ausscheiden und bis sich das frisch zugefügte Aluminiumchlorid augenscheinlich auflöst, — wonach man den Kolben mit aufrecht gerichtetem Kühler auf einem Drahtnetz gelinde erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und 10 pCt. Salzsäure übergossen, die ölige Schicht mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung behufs Entwässerung mit Kupfersulfat versetzt und nachher destillirt. Nach dem Abtreiben des Aethers siedete die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 200—235°. Beim nachherigen Destilliren gab sie zwei Fraktionen:

I. 200—205°
II. 205—210°.

Beim Fraktioniren liess sich kein stabiler Punkt beobachten, — über 210° bleibt im Kolben ein sehr geringer Rückstand zurück. Beide Fraktionen haben das specifische Gewicht = 1.1134 bei 0°, bei der Analyse beider wurde erhalten:

	I.	II.
C	64.97	64.99 pCt.
H	6.26	6.22 »

was zur Formel $C_9H_{10}O_3$ führt. Der so erhaltene Körper ist demnächst entschieden kohlensaurer Aethylphenylester, welchem 65.06 pCt. Kohlenstoff und 6.02 pCt. Wasserstoff entspricht.

Dieser Ester wurde schon früher durch H. M. Fatianow[1]) erhalten bei der Reaktion:

$$C_6H_5OK + Cl.CO_2.C_2H_5 = KCl + C_6H_5O.CO_2.C_2H_5$$

als ölige, aromatisch-phenolartig riechende Subsanz. H. Fatianow fand sein specifisches Gewicht = 1.117 bei 0°, den Siedepunkt giebt er bei 234° an, beifügend, dass die Siedetemperatur dieses Körpers nicht constant sei.

Es scheint, dass Aluminiumchlorid anders einwirkt auf Mischungen von Aethylchlorocarbonat mit Alkoholen aus der Fettreihe. Dies festzustellen bestrebe ich gegenwärtig.

Lemberg (Lwów), April 1884.

[1]) Jahresber. 1864, 447.

303. C. Baerwald: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Molybdate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Schon vor geraumer Zeit wurde von Werther[1]) und später von Schönn[2]) beobachtet, dass molybdänsaure Salze durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung gelb gefärbt werden. Jedoch Keiner von ihnen unterwarf die sich hierbei bildenden Verbindungen einer näheren Untersuchung.

Trägt man das käufliche Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in Wasserstoffsuperoxyd ein, so löst sich dasselbe mit grosser Leichtigkeit darin auf, indem die Flüssigkeit eine tief gelbe Farbe annimmt. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft erhält man daraus grosse citronengelbe Krystalle, deren Analyse folgende Resultate ergab:

MoO_3 = 79.54 pCt.
NH_3 = 7.33 »
H_2O_2 = 3.13 »
H_2O = 10.00 » (aus der Differenz).

Das Krystallsystem ist monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.4727 : 1 : 1.0268$$
$$\beta = 74^0 32'.$$

Auf gleiche Weise erhält man gut krystallisirende Salze aus den entsprechenden Molybdaten des Kaliums, Natriums, Magnesiums. Das Silber, Baryum und Bleisalz erhält man durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz.

Schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt, werde ich in Kurzem Ausführlicheres darüber an dieser Stelle mittheilen.

Berlin, Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

[1]) Journ. pract. Chem. 83, 195.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 9, 42, 335.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Mai 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 9.

Referate.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 26. Mai 1884.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung schmerzliche Verluste anzeigen zu müssen.

Kaum hat sich die Erde über Dumas' Grabe geschlossen, und schon stehen wir von Neuem vor einem frisch aufgeworfenen Hügel.

Als die Gesellschaft zum letzten Male versammelt war, hatte sie bereits wieder eines ihrer hervorragendsten Ehrenmitglieder verloren; in der Mittagstunde desselben Tages war

ADOLF WURTZ

der Wissenschaft und seinen Freunden mit erschreckender Plötzlichkeit durch den Tod entrissen worden.

Als die französischen Gelehrten vor nur wenigen Wochen den Altmeister der chemischen Forschung zur Ruhe bestatteten, hatte auch Wurtz als Vertreter der Facultät der Wissenschaften das Andenken des verewigten Meisters in beredten Worten gefeiert. Die Trauerversammlung, welche seiner Rede lauschte, wie hätte sie ahnen können, dass sie schon nach so kurzer Frist sich wieder vereinigen werde, um den Redner, welcher in der Vollkraft der Jahre, ein Bild der Gesundheit, vor ihr stand, dieselben letzten Ehren zu erweisen?

Die Arbeiten des dahingeschiedenen Forschers haben auf die Entfaltung der Chemie einen mächtigen Einfluss geübt. Wer es unternähme, diesen Einfluss seinem ganzen Umfange nach zu schildern, der hätte sich eine der dankbarsten Auf-

gaben gestellt; er hätte die schönsten Episoden aus der Geschichte der organischen Chemie an seinem Geiste vorüberziehen zu lassen. Bei wenigen Forschern lässt sich der Antheil, den sie an der Entfaltung unserer Wissenschaft genommen haben, schärfer und bestimmter verfolgen als bei Wurtz. Der innere Zusammenhang seiner Arbeiten ist überall sichtbar, die eine entwickelt sich aus der anderen; sie folgen aufeinander wie Perlen an einer Schnur.

Noch ist der Augenblick nicht gekommen, diese Perlen, eine um die andere, durch die Hände gleiten zu lassen; an einigen der glänzendsten haftet aber gleichwohl unwillkürlich unser Auge. Wer dächte nicht alsbald an die berühmten Untersuchungen über die Alkoholamine und über die Glycole, mit deren Entdeckung der organischen Chemie zwei mächtige, fruchtbare Provinzen erobert waren, — an die Arbeit über die gemischten Alkoholradicale, welche eine lang hingezogene Controverse zum Abschlusse brachte und den noch immer nur langsam vordringenden neuen Auffassungen die Wege ebnete, — an die schönen Versuche über die Dissociationserscheinungen, — an die Auffindung des ersten Butylalkohols, eine wichtige Entdeckung in jener alkoholarmen Zeit, — an die Synthesen des Glycerins, des Neurins, — an die umfassenden Untersuchungen über die Milchsäure und die daran sich knüpfenden Betrachtungen über die Natur der mehrbasischen Säuren, — an die Darstellung des Aldols und seiner mannichfaltigen Derivate?

Wohl liegt dem Altersgenossen, welcher dem Dahingegangenen, seit den gemeinschaftlichen Studien unter Liebig's Auspicien, nahegestanden, welcher sich Jahr für Jahr der wissenschaftlichen Erfolge seines Jugendgefährten erfreut hat, — wohl liegt ihm der Gedanke, ja das Bedürfniss nahe, diese fast ein halbes Jahrhundert umfassende schöpferische Thätigkeit, welche er von ihren ersten Anfängen an miterlebt hat, den jüngeren Fachgenossen in grossen Zügen darzulegen, allein dem von so plötzlichem Verluste schmerzlich Ergriffenen fehlt die Ruhe für solches Beginnen, auch tritt die Sorge an ihn heran, ob seine kurz bemessene Zeit und Kraft noch ausreiche, dieser schönen Aufgabe in vollem Maasse zu genügen.

Die klassischen Forschungen, mit denen Wurtz die Wissenschaft bereichert hat, bilden indessen nur einen kleinen

Theil der reichen Lebensarbeit, welche diese schaffensfreudige Kraft für die Menschheit vollbracht hat. Dem Dahingeschiedenen war es vergönnt, eine Lehrthätigkeit zu üben, umfangreich und fruchtbringend, wie sie nur Wenigen beschieden ist. Und es war nicht nur das junge Frankreich, welches sich um den Meister schaarte. Aus beiden Hemisphären strömten ihm die Schüler zu, denen er wie ein älterer Bruder mit Rath und That zur Seite stand, die er freigebig mit dem Seinigen ausstattete, in deren Herzen er die Liebe zur Wissenschaft entzündete, welche seine eigene Brust erfüllte. Wurtz ist einer der wenigen Chemiker Frankreichs, welche eine Schule gegründet haben; eine grosse Anzahl der jüngeren französischen Forscher, die heute den chemischen Acker bestellen, ist aus dieser Schule hervorgegangen.

Wohl hätte man denken sollen, dass die umfassende Thätigkeit des Forschers und Lehrers, zu welcher sich Erledigung zeitraubender Amtsgeschäfte und Erfüllung der Pflichten einer grossen gesellschaftlichen Stellung hinzugesellten, auch die ausgiebigste Arbeitskraft vollauf in Anspruch genommen habe. Aber der Vielbeschäftigte fand noch Lust und Zeit und Kraft für mannichfaltige andere Aufgaben. Wie des gesprochenen, war Wurtz ein Meister des geschriebenen Wortes. Die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher er die Feder führte, war ihm Veranlassung zu mehrfachen literarischen Unternehmungen. Sein »*Dictionnaire de Chimie*« ist ein monumentales Werk; er hat es, im Verein mit Freunden und Schülern, in staunenswerth kurzer Zeit vollendet. Man muss das klassische Buch in täglichem Gebrauche haben, um die Umsicht zu bewundern, welche bei Bewältigung des ungeheuren Materials Spreu und Weizen zu sondern wusste, damit schliesslich nur das Wohlerkannte und Wohlverbürgte dargeboten werde. Das mit berückender Eleganz geschriebene Büchlein »*La Théorie atomique*« ist längst in alle Sprachen übersetzt. Auch das kleine Werkchen: »*Leçons élémentaires de Chimie moderne*« ist ein Meisterstück didaktischer Gliederung und anschaulicher Darstellung. Der umfangreiche, mit grösster Sorgfalt erstattete Bericht über die naturwissenschaftlichen Unterrichts-Anstalten unseres Vaterlandes hat auf die Entwickelung der experimentalen Studien in Frankreich einen tiefgreifenden Einfluss geübt.

Während der letzten Jahre waren an den schon fast Ueberbürdeten noch weitere neue Pflichten herangetreten, denen er alsbald mit der sich niemals verleugnenden Gewissenhaftigkeit gerecht geworden ist. Die auf ihn gefallene Wahl zum Maire seines Arrondissements hat er nicht ablehnen zu dürfen geglaubt. Zum Senator der Republik ernannt, hat er keinen Augenblick gezögert, für die gesetzgeberische Thätigkeit, welche diese Würde erheischt, seine Vollkraft einzusetzen, indem er sich an allen Arbeiten, denen seine reiche Erfahrung auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften zu Gute kommen konnte, rückhaltlos betheiligte. Sein erschöpfender Bericht über die Trichinenfrage, welcher den Franzosen zum ersten Male die in Deutschland gesammelten Erfahrungen ihrem ganzen Umfange nach darlegte, musste die Körperschaft, an welche er gerichtet war, sofort überzeugen, welche seltene Kraft ihr in dem neuen Senator zugewachsen war.

Noch sei es demjenigen, welchen ein günstiges Geschick auf sonnigem Jugendpfade mit dem unvergleichlichen Manne zusammengeführt hatte, mit dem er in späteren Jahren vielfach an den Ufern von Seine und Themse verkehrt, auf dessen Tusculum, dem lieblich gelegenen Fromenteau, inmitten eines herrlichen Familienkreises er jüngst noch glückliche Stunden verlebt hat, — noch sei es dem Ueberlebenden vergönnt, in wenigen Worten auch des edlen Charakters seines Freundes zu gedenken.

In Strassburg geboren, der Sohn einer angesehenen Predigerfamilie, war der Knabe unter dem Einflusse des französischen Geistes, aber auch der deutschen Sitte aufgewachsen. So kam es, dass in dem Manne die Eigenthümlichkeiten sowohl des lateinischen als des germanischen Volksstammes in wunderbarer Weise verschmolzen waren. Aber nur die guten und grossen Eigenschaften beider Nationen hatten in dieser glücklich angelegten Natur eine bleibende Stätte gefunden.

Grundton in dem Wesen des Mannes war die Liebe zur Wahrheit. Mit der Liebe zur Wahrheit aber stehen hohe Tugenden im Bunde. Indem sie uns zur Selbsterkenntniss führt, zur gewissenhaften Abwägung der eigenen Leistung im Vergleiche mit der Leistung Anderer, wird die Wahrheitsliebe zur Quelle der Bescheidenheit und Gerechtigkeit. Und in der

That finden wir in dem Charakter des Mannes, um den wir trauern, mit der unbestechlichen Wahrheitstreue bescheidene Würdigung des eigenen Verdienstes und rückhaltlose Anerkennung des Werthes Anderer auf's Innigste verwoben. Sie treten uns bei ihm aus Wort und Schrift und That entgegen.

Das Bild der edlen Persönlichkeit des Dahingeschiedenen, wie es in unseren Herzen fortlebt, hat uns Horaz in den schönen Worten gezeichnet, welche er dem Andenken des Quinctilius widmet:

... Cui pudor et justitiae soror,
Incorrupta fides, nudaque veritas
Quando ullum invenient parem?

Die chemische Gesellschaft hat gleichzeitig noch einen anderen schmerzlichen Verlust zu beklagen.

Die letzte Nummer der *Chemical News* [1]) bringt uns aus England die Nachricht von dem Tode des

Dr. ROBERT ANGUS SMITH,

welcher unserer Gesellschaft seit einer Reihe von Jahren angehört hat. Die genannte Zeitschrift widmet dem Dahingeschiedenen einen wohlverdienten Nachruf, welchem einige der folgenden Angaben über den Lebensgang des Verstorbenen entnommen sind.

Angus Smith war im Jahre 1817, — in demselben Jahre wie Wurtz, — geboren. Beide hatten neben einander in dem Giessener Laboratorium gearbeitet; fast zu derselben Stunde sind sie aus diesem Leben abberufen worden.

Ein Schotte von Geburt, hatte er seine Erziehung zunächst in der *Grammar school* und später auf der Universität in Glasgow erhalten. Seine Eltern, welche der Landeskirche angehörten, hatten ihn für den geistlichen Stand bestimmt, aber das verknöcherte Dogma der *Scotch Kirk* übte keine Anziehung auf den denkenden Jüngling, welcher bald in dem

---

[1]) *Chemical News* Vol. 49, No. 1277, 222.

Studium der Naturwissenschaften ein Gebiet fand, auf dem er seine Anlagen mit grösserer Genugthuung zu verwerthen hoffen durfte. Nachdem er mehrere Jahre lang in Schottland und England Privatunterricht gegeben hatte, folgte er der Anziehungskraft Liebig's, welcher damals so viele Jünger der Chemie nach Giessen zog. Nach England zurückgekehrt wurde er Assistent bei Dr. Lyon Playfair, dessen Studien sich damals mit Vorliebe der öffentlichen Gesundheitspflege zugelenkt hatten. Die Arbeiten, welche Angus Smith in dieser Stellung ausführte, haben auf seine spätere Laufbahn einen bestimmenden Einfluss ausgeübt.

Seine meisten Schriften sind in der That den Aufgaben der Hygiene gewidmet. Von ihnen verdienen die Abhandlungen über Luft und Wasser in Städten, über die Luft und den Regen in Manchester, über »*Sewage*«, über Desinfectionsmittel, über einige physiologische Wirkungen der Kohlensäure und über Ventilation, sowie die über die Zusammensetzung der Atmosphäre besondere Erwähnung.

Gegen Mitte des Jahrhunderts hatte die Sodafabrication in England einen bis dahin unerreichten Umfang gewonnen, und es waren zwischen den Fabriken und den anwohnenden Landbesitzern in Folge der mehr und mehr überhand nehmenden Luftverunreinigungen zahlreiche Processe entstanden, welche schliesslich die Aufmerksamkeit der Legislatur in Anspruch nahmen. Nach längerer Berathung der Angelegenheit im Parlamente kam im Jahre 1863 der sogenannte *Alkali-Act* zu Stande, welcher die Anstellung eines Generalinspectors der Sodafabriken (*Inspector General of Alkali Works*) verfügte. Durch Betrauung mit diesem wichtigen Amte hatte Angus Smith einen Wirkungskreis gewonnen, welcher seinen Wünschen in jeder Beziehung entsprach, und für welchen er durch seinen Lebensgang ganz eigentlich vorbereitet war. Mit welchem Eifer und Erfolge er sich den Obliegenheiten seiner neuen Stellung gewidmet hat, davon geben die alljährlich veröffentlichten *Reports under the Alkali Act* ein beredtes Zeugniss. Diese Berichte enthalten eine Reihe von Beobachtungen und Erfahrungen, welche das allgemeinste Interesse beanspruchen. Ausser diesen regelmässig wiederkehrenden amtlichen Veröffentlichungen hat der emsige Forscher eine ganze Reihe von Berichten über verwandte Fragen erstattet, von denen

einer über die Luft in Bergwerken und abgeschlossenen Räumen, sowie ein anderer über die Rinderpest genannt zu werden verdienen. Auch einiger grösserer Werke muss noch gedacht werden. Im Jahre 1869 erschien sein Buch: »*Disinfectants and Disinfection*«, 1877: »*Air and Rain*«. Im Jahre 1876 veröffentlichte er unter dem Titel: »*Chemical and Physical Researches of Graham*« eine Prachtausgabe aller Arbeiten des berühmten Naturforschers, welche er auf Veranlassung des verdienstvollen schottischen Paraffinfabrikanten James Young, des Freundes und früheren Assistenten Graham's, gesammelt hatte. Dieses schöne Werk ist nicht in den Buchhandel gekommen, sondern von James Young dem Andenken des Mannes, den er über Alles hochhielt, gewidmet und den Freunden desselben, sowie allen grösseren Bibliotheken zum Geschenk gemacht worden.

Angus Smith hat auch einige Werke geschrieben, welche ihn weit über die Fachgenossenschaft hinausgehenden Kreisen bekannt gemacht haben. Hierher gehört seine »*History of the atomic Theory*« und sein »*Memoir of Dalton*«, seine »*History of the Manchester Philosophical Society*« und endlich ein Buch antiquarischen Inhalts: »*Loch Etive and the Sons of Uisnach*«, welches anonym erschienen ist.

Angus Smith hatte in der letzten Zeit in Folge zunehmender Kränklichkeit Manchester, welches seit vielen Jahren sein Wohnort gewesen war, verlassen und sich nach Colwyn Bay in der Nähe von Llandudno zurückgezogen. Dort ist er am 11. d. M. verschieden.

Der Heimgegangene hatte sich durch seine unermüdlichen, mit strengster Gewissenhaftigkeit ausgeführten Arbeiten die Hochachtung seiner Fachgenossen, durch die schlichte Lauterkeit und wohlwollende Güte seines Charakters die Zuneigung eines weiten Kreises aufrichtiger Freunde erworben.

Um das Andenken der beiden Dahingeschiedenen zu ehren, erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

R. Nahnsen, Zürich;
Rudolf Dienold, Wien;
Edouard Thomas, London;
Joseph Philip Grabfield, Cincinnati, Ohio;
J. Coutts,
H. E. Brothers,
Dr. W. Bott,
H. Baker,
G. H. Bailey,
D. S. Macuair,
A. J. Mason,
D. E. Jones, } Manchester;
Carl Stickel, Stuttgart;
Dr. Petri, Görbersdorf;
Ernst Twitchell, Cincinnati, Ohio;
Dr. R. Hornberger, Hann., Münden;
A. Marksthaler, München;
Dr. Wm. B. Phillips, Wilmington;
Gaetano Magnanini, Modena.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Robert Dorsch, Chem. Univers.-Labor. Leipzig (durch A. Weddige und E. Mennel);
Nahemi Fraenkel, Grossmandelgasse 16, Heidelberg (durch Ferd. Tiemann und A. Bernthsen);
Dr. Alex. Danielewsky, Genf, Ecole de Chimie (durch C. Graebe und G. Kircher);
Ernst Wülfing, Hauptstr. 30, Heidelberg (durch A. Bernthsen und H. Rehberg);
Nicolai Hess, Assistent, chem. Labor. d. techn. Instit. Riga (durch L. Jawein und E. Wiegand);
Evan Gunter, Chemiker der Dynamit-Act.-Gesellsch. Krümmel (durch O. Jacobsen und G. Meyer);
Carl von Regel, Theodor Elkan, } chem. Instit. d. Univers. Strassburg (durch S. Levy und B. Frost).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. VIII. No. 8.
89. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. II. Lfg. 6. Braunschweig 1884.

134. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. III. Bd.: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. 2. Abthlg. Braunschweig 1884.
1633. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr. (22).
1634. Ceresole, Moritz. Ueber die Constitution einiger sogenannter Nitrosoverbindungen der Fettreihe. Inaug.-Diss. (Zürich). Berlin 1883.
1635. Hjelt, Ed v. Om några regelbundenheter i förhållandet mellan smälpunkt och inre sammansättning hos organiska föreningar.
1636. Meldola, Raphael. On the action of dibrom-α-naphtol upon amines.
1637. Schwab, Friedrich. Ueber die nicht-sauren Bestandtheile des Bienenwachses. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1884.
1638. Thoms, G. Ueber eine in den Ostseeprovinzen auszuführende Phosphorsäure-Enquête.

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

Mittheilungen.

304. W. Spring: Ueber die bei der Zusammenpressung fester Körper freiwerdenden Wärmemengen.[1])

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oft habe ich mich davon überzeugen können, dass die Annahme fast allgemein gemacht wird, ein Druck von mehreren tausend Atmosphären, welcher auf einen festen Körper ausgeübt wird, veranlasse die Entstehung einer beträchtlichen Wärme. Noch kürzlich behauptete Hr. Jannettaz[2]), dass ein Druck von 6000 Atmosphären einen Block aus Glockenmetall oberflächlich schmelzen könnte; demnach betrüge die Temperaturerhöhung nahezu 1000 Grade. Wäre dies in der That der Fall, so würden die von mir unter Anwendung von Druck erhaltenen chemischen Verbindungen ihre Entstehung weniger diesem selbst als der dabei entstehenden Wärme verdanken. Eine derartige Annahme ist aber eine durchaus irrige, sie beruht möchte ich fast sagen, auf einem wissenschaftlichen Vorurtheil. Es scheint mir deshalb wichtig genug, zu zeigen, wie wenig begründet dieselbe ist.

[1]) Ausführlicher: Bulletin de la Société chimique de Paris; t. XLI, p. 488.
[2]) Bulletin de la Société géologique de France; t. XII, p. 233; diese Berichte XVII, 98.

Um zu erfahren, wieviel Wärme sich beim Zusammendrücken eines festen Körpers entwickelt, genügt es, die während der Pressung geleistete Arbeit zu messen und die derselben entsprechende Wärmemenge dann zu berechnen. Nun konnte ich mich bei sämmtlichen Zusammenpressungen fester Körper, welche ich mit meinem Gewichts- und Hebelapparat vornahm, davon überzeugen, dass der Kolben bereits aufhörte in den Cylinder zu dringen, bevor er auch nur 1 mm niedergesunken war, wenn man einen Block von etwa 10 mm einem Druck von 7000 Atmosphären aussetzte. Diesen 1 mm wollen wir als äusserste Grenze annehmen. Da man aber das äusserste Ende des Hebels am Apparate mit einem Gewicht von 280 kg belasten muss, um einen Druck von 7000 Atmosphären auszuüben, so erhält man die Grösse der geleisteten Arbeit durch das Produkt:

$$280 \times 12.5 \times 0.001 = 7 \text{ kgm}$$

(12.5 ist die Verhältnisszahl der Hebelarme des Apparates).

Es entsprechen indessen 424 kgm einer Calorie, folglich hat man unter den angegebenen Bedingungen nur $\frac{7}{424}$ oder 0.0165 Calorien. Um dieses Resultat in Thermometergraden auszudrücken, wollen wir annehmen, dass ein eiserner Cylinder von 10 mm Höhe und 8 mm Durchmesser (dies sind die auf meinen Apparat passenden Dimensionen) zusammengepresst wird und dass hierbei kein Wärmeverlust stattfindet. Dieser Cylinder würde 3.516 g wiegen. Demnach ergäbe sich, da die specifische Wärme des Eisens 0.114 ist:

$$\frac{1 \text{ Cal} \times 1000}{0.114 \times 3.516} 0.0165 = 40^0.64.$$

Vorstehende 40.64° als Maximum können niemals erreicht werden. Denn wenn der Cylinder selbst auch um $\frac{1}{10}$ seiner ursprünglichen Länge zusammengedrückt wird (was, wie erwähnt, nicht einmal der Fall ist), so kommt doch ausser obigen 3.516 g ein noch bedeutend grösseres Gewicht in Betracht, da alle Theile des Apparates während der Pressung in Contakt sind. Man bleibt also hiernach vom Schmelzpunkt des Glockenmetalls weit entfernt.

Im Nachstehenden führe ich einige Experimente an, welche noch sicherer beweisen, wie gross die Wärmeentwicklung beim Zusammenpressen fester Körper ist.

1. Ich setzte Phoron, dessen Schmelzpunkt bei 28° liegt, einem Druck von 7000 Atmosphären aus und zwar während die Laboratoriumstemperatur 19° betrug. Es hätte also einer geringen Wärmeentwicklung bedurft, um das Phoron zu schmelzen. Gleichwohl war dieses nicht der Fall. Hiervon überzeugte ich mich, ebenso wie es Mousson bereits that, um zu sehen, ob das Eis beim Zu-

sammenpressen schmolz, indem ich auf das pulverisirte Phoron vor dem Pressen ein Bleigewicht setzte. Wäre die Substanz geschmolzen gewesen, so hätte man das Blei nach dem Pressen unten finden müssen, während es sich in Wirklichkeit stets oben befand.

2. Das vorstehende Experiment variirte ich, indem ich an Stelle von Phoron Azoxybenzol anwendete, welches bei 36° schmilzt. Das Resultat war, wie vorauszusehen, dasselbe wie im vorigen Falle.

3. Man könnte vielleicht noch denken, dass bei der von mir beschriebenen Bildung von Sulfiden durch Druck zwischen den einzelnen Theilchen des Schwefels und der Metalle eine Reibung stattfände, welche zur Erzeugung einer hohen localen Temperatur genügte, und so die Veranlassung zu der chemischen Reaktion wäre. Zur Prüfung dieser Hypothese habe ich Schiesspulver einem Druck von 7000 Atmosphären ausgesetzt. Es ist einleuchtend, dass bei diesen Versuchen jede Temperaturerhöhung, welche sich auf einen Punkt allein erstreckte, genügt haben würde, um alsbald eine allgemeine Entzündung zu bewerkstelligen. Das Pulver entzündete sich aber bei diesem Druck niemals[1]), es bildete sich vielmehr nur ein compakter Cylinder, in welchem mehr oder weniger die Spuren der ursprünglichen Körnchen kenntlich waren.

Das Vorstehende dient zur Festigung der von mir im vergangenen Jahre beim Zusammenpressen von Kohle mit Schwefel resp. von rothem Phosphor mit Schwefel erhaltenen Resultate. Es beweist, dass diese Körper sich, um selbst unter Druck auf einander einzuwirken, in einem bestimmten allotropischen Zustande befinden müssen.

Es zeigen diese Experimente, dass bei Substanzen, welche sich dem Druck nicht entziehen, d. h. reiben können, die Wärmeentwicklung schwächer ist als man es bisher glaubte.

Wenn Hr. M. Jannettaz beobachtet hat, dass Glockenmetall oberflächlich infolge des Druckes geschmolzen war, so hat dies seinen Grund darin, dass sich dieses Metall nicht, wie bei meinen Versuchen, in einer Kammer befand, sondern zwischen zwei Platten, ohne dass ein seitliches Ausweichen desselben verhindert wurde. Ich möchte Hrn. M. Jannettaz bitten, meinen Versuch mit dem Schiesspulver zu wiederholen; er wird sich dann überzeugen, dass, wenn Reibungen vermieden werden, keine Entzündung desselben eintreten wird.

[1]) In den Pulverfabriken formt man übrigens bereits seit langer Zeit aus Pulvermehl durch Anwendung eines Druckes von 2000 Atmosphären Pulverkuchen. Ich glaube indessen nicht, dass man das Pulver jemals bei 7000 Atmosphären zusammengepresst hat.

305. W. Spring: Ueber die Mengen der bei wiederholtem Druck entstehenden Sulfide [1]).

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt habe ich die Einwirkung des Drucks auf die festen Körper in Pulverform nur qualitativ untersucht; ich begnügte mich zu untersuchen, ob die festen Körper sich überhaupt mit einander vereinigen. Nunmehr gedachte ich die Arbeit durch das Studium dieser Frage in quantitativer Richtung zu vervollständigen, wenigstens soweit Messungen bei der Schwierigkeit der Arbeit möglich sind.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich bestimmt, in welchem Grade sich die Menge des gebildeten Sulfides bei Anwendung verschiedener Metalle vermehrt, wenn man bei gleich bleibendem Druck die Contaktfläche von Metall und Schwefel vergrössert. Meine Untersuchungen beziehen sich bis jetzt auf die Bildung von Silber-, Kupfer- und Bleisulfid; über die Resultate, welche ich bezüglich der in verdünnten Säuren löslichen Sulfide, wie Schwefelzink, Schwefeleisen u. s. w. erhalten habe, werde ich demnächst berichten.

Die Metalle wurden mit Schwefel zusammengepresst, dessen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff durch einen besonderen Versuch zuvor festgestellt war und zwar führte ich die Pressungen so aus, wie es früher von mir angegeben ist [2]). Zur Analyse verwandelte ich die durch Druck erhaltenen Blöcke in feines Pulver, welches auf dem Filter mit reinem, ohne Rückstand flüchtigen Schwefelkohlenstoff vollkommen ausgewaschen wurde und nahm dann die Analysen, sobald der Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel mehr aufnahm, auf die gewöhnliche Weise vor.

Die erlangten Resultate ergiebt die folgende Tabelle; hieraus ist die Menge der aus 100 Theilen der Metall- und Schwefelmischung gemäss den Formeln Ag_2S, PbS, CuS (oder Cu_2S) erzielten Sulfide ersichtlich.

	Einmalige Pressung	Zwei Pressungen	Vier Pressungen	Sechs Pressungen
Silbersulfid	4.51	12.43	46.74	69.41
Bleisulfid	1.32	19.34	28.08	45.54
Kupfersulfid CuS . .	8.49	16.95	24.02	34.60
Kupfersulfür Cu_2S .	14.09	28.20	40.08	56.89

[1]) Ausführlich: Bulletin de la Société chimique de Paris. Bd. XLI, S. 492.
[2]) Diese Berichte XVI, 999 a.

[Das Schwefelkupfer habe ich mit beiden Formeln aufgeführt (CuS und Cu_2S), weil es mir noch zweifelhaft erscheint, welche der beiden Verbindungen sich durch den Druck bilden, oder ob nicht alle beide entstehen.]

Diese Tabelle zeigt, mit welcher Schnelligkeit sich die Menge der gebildeten Sulfide bei Anwendung starken Druckes vermehrt, wenn man das Pulverisiren wiederholt, d. h. die Berührungspunkte zwischen Metall und Schwefel vervielfältigt.

Ich untersuchte nun, ob die Vermehrung des Sulfides auch wirklich durch die wiederholten Pressungen und nicht etwa durch den Akt der Pulverisirung veranlasst wird, wobei der Schwefel und das Metall sich aneinander reiben. Eine gewisse Menge des Blocks von Schwefelsilber, welcher 12.43 pCt. Sulfid enthielt, zerrieb ich zu dem Zwecke noch auf einer matten Glasplatte mit einem Mörser fünf Minuten hindurch. Die graue Farbe des Pulvers schien sich hierbei nicht geändert zu haben, doch zeigte die Analyse, dass das Pulver jetzt 13.60 pCt. Sulfid enthielt. Also bewirkt schon der blosse Druck der Hand eine Vereinigung zwischen Schwefel und Silber, indessen findet diese Vereinigung unverhältnissmässig viel langsamer statt, als wenn man sie durch starken Druck veranlasst.

Die von mir angeführte Thatsache ist nicht neu; jeder weiss, dass sich beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel Schwefelquecksilber bildet; weniger bekannt dürfte indessen die gleichwohl sehr interessante Thatsache sein, dass Hr. C. Böttinger auch Schwefelquecksilber beim Zusammenreiben von Ultramarin mit Quecksilber erhalten hat [1]). Er hat sogar Schwefelblei und Schwefelsilber beim Verreiben von Ultramarin mit Bleiacetat resp. Silbernitrat erhalten.

Ich analysirte auch Blöcke, welche ich früher herstellte, um mich zu überzeugen, ob die Berührungsdauer zwischen Schwefel und Metall einen fühlbaren Einfluss auf die Menge des gebildeten Sulfides ausübt, und fand hierbei, dass ein Block aus Silber und Schwefel nach zweimaliger Pressung nach Verlauf von ungefähr einem Jahre 41.63 pCt. Sulfid an Stelle von 12.43 pCt. ergab. Ebenso lieferte ein Block von Kupfer und Schwefel nach nur einmaliger Pressung nach Verlauf von etwa 4 Jahren 20.86 pCt. Kupfersulfid (CuS) oder 34.69 pCt. Kupfersulfür (Cu_2S) an Stelle von 8.49 pCt. resp. 14.09 pCt.

Die Zeit spielt also eine beträchtliche Rolle bei der Sulfurirung eines Metalles, wenn dasselbe in Berührung mit dem Schwefel zuvor einem energischen Druck ausgesetzt wird. Das Studium dieser Thatsache werde ich fortsetzen, um die sich hieraus ergebenden Schlüsse zu ziehen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 315.

Die vorstehenden Experimente beweisen demnach, dass der Druck die Verbindung der festen Körper unter sich stark beeinflusst; die Menge der erzeugten Verbindung hängt sowohl von der Grösse der Berührungsflächen wie auch von der Dauer der Berührung selbst ab. Man würde also, mit anderen Worten, bereits nach der ersten Pressung ein völlig zur Bildung der Sulfide führendes Resultat erreichen, wenn es möglich wäre, zuvor eine genügend innige Mischung zwischen Metall und Schwefel zu gestalten.

Die Erscheinungen der chemischen Vereinigung unter Druck kann man mit langsamen Verbrennungen vergleichen, welche unter gewissen Bedingungen statthaben, wenn auch die Temperatur unterhalb des eigentlichen Entflammungspunktes liegt.

Aus Vorstehendem erhellt, dass man ein unvollkommenes Resultat zu erwarten hat, wenn man ein Gemisch verschiedener fester Körper nur einer einzigen Pressung während einer kurzen Zeitdauer aussetzt. Dies hat Hr. Jannettaz gethan [1]). So erkläre ich es mir vollkommen, dass er nicht im Stande war, durch Druck eine schmelzbare Legirung zu erhalten; würde er den erhaltenen Metallblock wieder in Feilspäne zerschnitten und von Neuem comprimirt haben und derart dieselben Bedingungen eingegangen sein wie ich, so würde er sich leicht von der Genauigkeit meiner Beobachtungen überzeugt haben.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass ich vor einigen Tagen das Vergnügen hatte, Hrn. Oechsner de Coninck zu Lüttich in meinem Laboratorium das Resultat dieser Experimente zu zeigen. Er comprimirte eine Mischung von Wismuth, Blei, Zinn und Cadmium in Form von Feilspänen in den bestimmten Verhältnissen, und hat sich davon überzeugt, dass das erhaltene Produkt bereits nach der zweiten Pressung in heissem Wasser schmolz.

---

306. A. Francksen: Ueber Derivate des Phenpropylamins.

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

Die Derivate des Anilins sowie der Toluidine, namentlich diejenigen des schon lange bekannten Paratoluidins, sind in ausgedehnter Weise studirt worden, um Vieles weniger dagegen die Abkömmlinge der homologen primären Basen und insbesondere solcher Amine mit nur einem einzigen, aber grössern Alkoholradikal im Molekül.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 98.

Ohne Zweifel ist eine genauere Kenntniss der Abkömmlinge dieser höher molekularen Amidoverbindungen, schon im Interesse einer gleichmässigen Bearbeitung des Gesammtgebietes, sehr wünschenswerth, und habe ich, veranlasst durch Hrn. Prof. Merz, Reaktionsverhältnisse und Derivate, speciell des aus Propylalkohol und Chlorzinkanilin dargestellten Amidopropylbenzols oder Phenpropylamins untersucht.

Ich verfuhr bei der Bereitung dieser Base nach den Angaben von E. Louis[1]), und kann ich dieselben im Ganzen bestätigen.

Die reine Base zeigte den mitgetheilten Siedepunkt 224—226°.

Erwähnt sei hier, dass sich die Ausbeute an der Phenpropylbase am Günstigsten gestaltete, wenn das Chlorzinkanilin in grossem Ueberschusse genommen und die Mischung relativ sehr hoch, auf circa 280°, erhitzt wurde; allerdings stellt sich dann als Uebelstand ein so hoher Druck ein, dass ihn nur sehr gute Röhren auszuhalten vermögen.

Die Ausbeute an reinem Phenpropylamin betrug beim Erhitzen auf 260° circa 22 pCt., auf 280° gegen 30 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Salzsaures Phenpropylamin, $C_3H_7 . C_6H_4 . NH_2 . HCl$.

Louis giebt an, dass sich dieses Salz nicht krystallisiren lasse, was ich jedoch nicht bestätigen kann.

Versetzt man Phenpropylamin mit sehr concentrirter Salzsäure, so scheidet sich salzsaures Phenpropylamin, obschon nur in geringer Menge, als eine blättrig-krystallinische Substanz aus; concentrirt man dann die Mischung auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so schiessen in grosser Menge schmale, strahlenförmig geordnete Blättchen an. Das Ganze bildete schliesslich eine grüne durchscheinende Masse, welche ich abpresste, trocknete und so als ein weisses, blättrig-krystallinisches Präparat erhielt.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.70	20.23 pCt.

Das salzsaure Phenpropylamin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, weniger leicht in Aether löslich. Schmelzpunkt 203—204°.

Mit Platinchlorid bildet es ein in kleinen, hellgelblichen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Bromwasserstoffsaures Phenpropylamin,
$C_3H_7 . C_6H_4 . NH_2 . HBr$.

Die concentrirte Lösung des Phenpropylamins in warmer, starker Bromwasserstoffsäure erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche abgepresst und getrocknet wurde.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 105.

Brombestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Brom	37.04	37.13 pCt.

Das bromwasserstoffsaure Phenpropylamin bildet schöne, weisse, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen. Schmelzpunkt 213°.

Jodwasserstoffsaures Phenpropylamin,

$C_3H_7 . C_6H_4 . NH_2 . HJ$.

Beim Vermischen des Phenpropylamins mit 57procentiger Jodwasserstoffsäure schied sich sofort eine weisse Masse in Form feiner Blättchen aus, die ich durch Pressen reinigte; in ganz kurzer Zeit trat jedoch an der Luft Bräunung, also Zersetzung des Salzes ein.

Analysenergebniss mit frisch dargestelltem Präparat.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.29	47.83 pCt.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist in Wasser, auch in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Diphenpropylthioharnstoff, $CS(NH . C_6H_4 . C_3H_7)_2$.

Wird Phenpropylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in einem Kolben am Rückflusskühler erwärmt, so entweicht bald reichlich Schwefelwasserstoff; schon am zweiten Tage schied die Lösung beim Erkalten eine gelbliche, blättrig-krystallinische Masse aus.

Damit war aber die Reaktion noch nicht beendigt, und musste das Erwärmen eine Reihe von Tagen fortgesetzt werden, ehe die Schwefelwasserstoffentwicklung beinahe ganz aufhörte. Nach beendigter Reaktion reinigte ich die Krystalle durch Absaugen, dann Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Analysenergebniss.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	73.08	73.18	72.90 pCt.
Wasserstoff	7.69	8.38	7.90 »
Schwefel	10.26	9.94	10.09 »

Der Diphenpropylthioharnstoff krystallisirt in schön weissen, glänzenden Blättern, löst sich spärlich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; der Schmelzpunkt befindet sich bei 138°.

Phenpropylthioharnstoff, $CS(NH_2)(NH.C_6H_4.C_3H_7)$.

Salzsaures Phenpropylamin und Rhodanammonium wurden in wässeriger Lösung vermischt und diese eingedampft.

Den Verdampfungsrückstand, eine schmutzig weisse, krystallinische Masse, habe ich mit heissem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten schieden sich sehr rasch schön weisse Nädelchen aus.

Schwefelbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	16.49	16.32 pCt.

Der Phenpropylthioharnstoff bildet glänzend weisse Krystallnädelchen, ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 159°.

Phenpropylsenföl, $C_3H_7.C_6H_4.NCS$.

Ich hielt mich bei der Bereitung dieses Senföls an das Verfahren von A. W. Hofmann [1]), Senföle aus den aromatischen disubstituirten Sulfoharnstoffen durch Erhitzen mit Phosphorsäure darzustellen.

Diphenpropylthioharnstoff wurde mit etwa dem dreifachen Gewichte syrupöser Phosphorsäure unter Rückfluss erhitzt. Bald erfolgte Aufschäumen und erschienen im Kühler ölige Tropfen. Nach 15—20 Minuten hörte das Schäumen vollständig auf und war die Operation als beendigt anzusehen. Um das entstandene Senföl zu isoliren, wurde die dunkle syrupöse Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelt; zuerst ging sehr reichlich ein helles Oel über, später aber folgte in geringer Menge eine weisse, blättrige Masse, die sich grösstentheils im Kühlrohr absetzte. Der Schmelzpunkt dieser Substanz (133—134°) stimmte annähernd mit dem des Diphenpropylthioharnstoffes (138°) überein, und hatte sich offenbar dieser Harnstoff zurückgebildet, wie denn ja ähnliche Fälle wiederholt, namentlich von K. Mainzer [2]) beobachtet worden sind. Das übergegangene Senföl habe ich durch Destillation abermals mit Wasserdampf, dann für sich gereinigt.

Analysenergebniss.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	67.80	68.12	67.67 pCt.
Wasserstoff	6.21	6.17	6.03 »
Schwefel	18.08	17.93	17.83 »

[1]) Diese Berichte XV, 985.
[2]) Diese Berichte XVI, 2016.

Das reine Phenpropylsenföl ist ein farbloses Oel, wird aber an der Luft bald gelblich; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 263°.

Diphenpropylharnstoff, $CO(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$.

Der obige Harnstoff entsteht aus dem gewöhnlichen Harnstoff in nahezu theoretischer Menge, wenn dieser mit überschüssigem Phenpropylamin auf 150—170° erhitzt wird. Natürlich entweicht Ammoniak. Die im Anfang sehr lebhafte Ammoniakentwicklung hörte nach circa 14 Stunden fast vollständig auf, und bildete das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten eine blättrig krystallinische, aus sternförmig gruppirten Partieen bestehende Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich den Diphenpropylharnstoff völlig rein und in Form einer voluminösen, weissen, aus büschlig angeordneten Nadeln zusammengesetzten Substanz.

Der Harnstoff ist in kaltem Alkohol spärlich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich; er schmilzt bei 205°.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	77.03	76.53	76.74 pCt.
Wasserstoff	8.11	8.25	8.27 »

Die Ausbeute aus reinem Diphenpropylharnstoff betrug reichlich das Vierfache vom Gewicht des angewandten gewöhnlichen Harnstoffs.

Weiter habe ich den Diphenpropylharnstoff auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Phenpropylamin in Benzollösung. Die Lösung schied nach kurzer Zeit feine Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 205°.

Auffallender Weise entsteht der Diphenpropylharnstoff, obschon nicht in grosser Menge, auch bei der Einwirkung von Kaliumisocyanat auf das schwefelsaure Salz des Phenpropylamins. Als ich das Sulfat in warm gesättigter Lösung (trotzdem nicht reichhaltige Lösung) mit reinem Kaliumisocyanat versetzte und damit weiter erwärmte, schied sich eine braun gefärbte, krystallinische Substanz ab. Der Niederschlag krystallisirte aus warmem Weingeist in feinen Nadeln, welche durchaus den Typus der Krystalle des Diphenpropylharnstoffs und auch seinen Schmelzpunkt (205°) besassen.

Dass sich in der That dieser Harnstoff gebildet hatte, bestätigte eine Elementaranalyse.

Gefunden Kohlenstoff 77.57, Wasserstoff 8.38 pCt., ber. s. a. a. O.

Monophenpropylharnstoff, $CO(NH_2)(NH.C_6H_4.C_3H_7)$.

Um diese Verbindung darzustellen, versetzte ich zunächst eine warme concentrirte Lösung von salzsaurem Phenpropylamin mit Kaliumisocyanat; sofort bildete sich eine aufschwimmende ölige Ausscheidung, welche ihr Geruch als Phenpropylamin kennzeichnete, auch trat Kohlendioxyd auf. Beim weiteren Erhitzen entstand auch hier der bei 205° schmelzende Diphenpropylharnstoff.

Das zunächst gebildete isocyansaure Phenpropylamin scheint nur langsam in den isomeren Monophenpropylharnstoff überzugehen; unter solchen Umständen in der Wärme zersetzt sich wohl ein Theil der Isocyansäureverbindung und tritt hierbei unter Anderem Phenpropylamin auf, durch dessen Wechselwirkung mit schon gebildetem Monophenpropylharnstoff der disubstituirte Harnstoff entstehen muss.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Phenpropylamins in der Kälte mit Kaliumisocyanat, so tritt beim Erwärmen eine geringe ölige Abscheidung der Base ein; es ist zweckmässig, dieselbe abzuschöpfen; sodann erhält man beim Eindampfen ausschliesslich Monophenpropylharnstoff. — Ich habe den fast weissen Verdampfungsrückstand mit warmem Alkohol ausgezogen (ungelöst Chlorkalium) und den Monophenpropylharnstoff durch Umkrystallisiren gereinigt.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.42	67.13 pCt.
Wasserstoff	7.86	8.06 »

Der Monophenpropylharnstoff bildet kleine, farblose Krystallblättchen, löst sich spärlich in kaltem, aber leicht in warmem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Wasser. Schmelzpunkt 143°.

Diphenpropylguanidin, $C(NH)(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$.

Behufs Darstellung dieses Guanidins erwärmte ich Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd. Bald trat Schwärzung des Bleioxyds ein, und nach ein paar Stunden enthielt die Lösung keinen Schwefel mehr, worauf sie abfiltrirt und stark eingeengt wurde. Doch erfolgte keine Krystallisation, und schliesslich hinterblieb nur syrupöse Substanz. Dagegen bildeten sich bei einem zweiten Versuche, als ich zur warmen alkoholischen Lösung eine reichliche Menge Wasser setzte, sofort kleine weisse Krystallnadeln, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.28	76.89 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.60 »

Diphenpropylguanidin krystallisirt in weissen Nadeln, ist leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, schmilzt bei 113°.

Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{25}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

Wird auf Zusatz von Salzsäure, dann von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Guanidins allmählich abgesetzt als ein gelblich-braunes, scheinbar amorphes Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Platin	19.46	19.16 pCt.

Phenyldiphenpropylguanidin, $C(NC_6H_5)(NH . C_6H_4 . C_3H_7)_2$.

Diphenpropylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Anilin und Bleioxyd erwärmt. Auch hier trat rasch Schwärzung ein. Die schwefelfreie Lösung wurde durch Abdestilliren vom Weingeist, dann durch Kochen mit Wasser vom überschüssigen Anilin befreit. Im Rückstande befand sich das Guanidin als ein gelbliches Harz. Alle Krystallisationsversuche, so mit verdünntem Alkohol, Alkohol-Aether, Petroläther, sind erfolglos geblieben.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung gab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.86	80.65 pCt.
Wasserstoff	7.82	7.77 »

Das Phenyldiphenpropylguanidin ist ein gelbliches, in warmem Alkohol, in Aether und Benzol leicht lösliches Harz.

Triphenpropylguanidin, $C(NC_6H_4 . C_3H_7) . (NH . C_6H_4 . C_3H_7)_2$.

Die Triphenpropylbase wurde nicht anders dargestellt als das Phenyldiphenpropylguanidin, nur trat an die Stelle des Anilins Phenpropylamin. Auch das Triphenpropylguanidin liess sich nicht krystallisiren, sondern nur als eine harzige Masse erhalten.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.36	81.07 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.50 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Triphenpropylguanidins stimmen im Ganzen mit denjenigen des Phenyldiphenpropylguanidins überein.

Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{35}N_3 . HCl)_2PtCl_4$.

Bräunliches, scheinbar amorphes, in Alkohol schwer lösliches Pulver.

Platinbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	15.74	15.51 pCt.

Wie bekannt, werden die trisubstituirten Guanidine beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Schwefelharnstoffs und eines Senföls zersetzt. Dieses Verhalten zeigt auch das Triphenpropylguanidin.

Als ich das Guanidin und überschüssigen Schwefelkohlenstoff 8 Stunden auf 190—200° erhitzt hatte, enthielt das Versuchsrohr ausser flüssigen Theilen eine ziemlich dunkle krystallinische Masse, welche ich mit Alkohol abgespült, hierauf aus warmem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in weissen Krystallblättern erhalten habe. Die Krystalle besassen durchaus den Habitus des Diphenpropylthioharnstoffs und hatten auch den gleichen Schmelzpunkt 136—137°.

Die vom rohen Schwefelharnstoff getrennte Flüssigkeit hinterliess beim Abdunsten ein von festen Theilen durchsetztes Oel, welches in charakteristischer Weise nach Senföl roch, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde und sich in der That als das erwartete Senföl erwies. Siedepunkt 263°. Auch stimmte der beim Vermischen, dann Erwärmen der alkoholischen Lösung des obigen Oels mit Phenpropylamin gebildete, blättrig krystallisirende Körper mit dem Diphenpropylthioharnstoff durchaus überein. Schmelzpunkt wie normal 138°.

Das Triphenpropylguanidin war also, wie erwartet, zersetzt worden im Sinne der Gleichung:

$$C(NC_6H_4 . C_3H_7)(NH . C_6H_4 . C_3H_7)_2 + CS_2$$
$$= SCNC_6H_4 . C_3H_7 + CS(NH . C_6H_4 . C_3H_7)_2.$$

Carbodiphenpropylimid, $C(NC_6H_4 . C_3H_7)_2$.

Wird nach Weith[1]) der Diphenylthioharnstoff in warmer Benzollösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd digerirt, so entlässt er auf jedes seiner Moleküle die Elemente von einem Molekül Schwefelwasserstoff und es entsteht die Verbindung $C_{13}H_{10}N_2 = C(NC_6H_5)_2$ — das Carbodiphenylimid.

---

[1]) Diese Berichte VII, 10.

Dieses Imid und ebenso das Carbodi-*o*-tolylimid können nicht krystallisirt werden, wogegen das Carbodi-*p*-tolylimid[1]) leicht krystallisirt.

Charakteristisch für die Carbodiimide ist ihr grosses Reaktionsvermögen; so geht die Phenylverbindung durch Kochen mit wasserhaltigem Weingeist in Carbanilid über; Schwefelwasserstoff ruft die Bildung von Thiocarbanilid, Schwefelkohlenstoff gegen 140—150° diejenige des Phenylsenföls hervor; mit Anilin verbindet sich das Diimid zu Triphenylguanidin.

Ich habe den von mir erhaltenen Diphenpropylthioharnstoff, gut getrocknet, in wasserfreiem Benzol mit überschüssigem Bleioxyd erwärmt. Das Metalloxyd schwärzte sich bald. Nach einigen Stunden war die Reaktion vollständig geworden. Die heiss abfiltrirte, farblose Lösung setzte sehr rasch kleine, farblose, büschelförmig gruppirte Krystallnädelchen ab, die den constanten Schmelzpunkt 168° zeigen und einen scharfen, etwas senfölähnlichen Geruch besitzen.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.01	81.62 pCt.
Wasserstoff	7.91	8.40 »

Das salzsaure Salz, $C(NC_6H_4 . C_3H_7)_2 . HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine heisse Benzollösung des Carbodiphenpropylimids aus in Form weisser Krystallblättchen.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	11.29	11.54 pCt.

Das Carbodiphenpropylimid geht leicht in den zustehenden Harnstoff über. Die Metamorphose erfolgte schon als ich das Diimid mit verdünntem Weingeist auf dem Wasserbade erwärmte. Während des Erkaltens schossen weisse Krystallnadeln an, die den Schmelzpunkt 205° zeigten und sich überhaupt als mit dem Diphenpropylharnstoff identisch erwiesen.

Durch Schwefelkohlenstoff wird das Diimid bei 160° noch nicht verändert, weshalb ich die Temperatur auf 190° erhöhte und entstand nun in der That das erwartete Phenpropylsenföl.

Der zähflüssige, gelbbraune Inhalt der Versuchsröhre löste sich leicht in Aether, wurde daraus wieder abgeschieden, hierauf mit Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses Oel überging. Das Oel besass

[1]) W. Will, diese Berichte XIV, 1487.

alle Eigenschaften des Phenpropylsenföls, bildete auch mit Phenpropylamin den erwarteten Thioharnstoff. Schmelzpunkt 138°.

Mit Phenpropylamin vereinigte sich Carbodiphenpropylimid schon beim Erwärmen in Benzollösung und lieferte Triphenylpropylguanidin als ein bräunliches Harz, dessen Platindoppelsalz ich darstellte und untersuchte.

	Berechnet	Gefunden
Platin	15.74	15.47 pCt.

Die Behandlung des Carbodiphenpropylimids mit Schwefelwasserstoff, um so Diphenpropylthioharnstoff zu erhalten, blieb resultatlos; ich stellte Versuche sowohl in heissem Benzol, wie auch in heissem Toluol an; in beiden Fällen blieb das Diimid unangegriffen. Weith hat unter analogen Verhältnissen Diphenylthioharnstoff erhalten.

Das Carbodiphenpropylimid ist ohne Zweifel nicht in demselben Grade reaktionsfähig wie die normale Phenylverbindung, so wirkt ja auch Schwefelkohlenstoff auf diese schon bei 140°, aber auf den Diphenpropylkörper erst gegen 190° ein.

Phenpropylcyanür, $C_3H_7 . C_6H_4 . CN$.

Um dieses Cyanür zu erhalten, wurde Phenpropylsenföl mit unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühtem, überschüssigem Kupferpulver im Destillirkölbchen und im Oelbad, unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd, auf ca. 220° erhitzt.

Das Kupferpulver schwärzte sich rasch und machte sich der furchtbare Geruch nach Pseudocyanür bemerkbar, welcher aber nach längerem Erhitzen dem Nitrilgeruch wich. Das Nitril wurde direkt abdestillirt. Bis 160° gingen nur wenige Tropfen über, hierauf bei 227—228° destillirte ein gelbliches, süsslich aromatisch riechendes Oel. Durch mehrmalige Destillation über Kupferpulver erhielt ich das Nitril als ein farbloses, jedoch bald gelblich werdendes, öliges Liquidum. Siedepunkt 227°.

Die Dampfdichte stimmte auf die Formel $C_3H_7 . C_6H_4 . CN$.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	5.02	4.96.

Um die Stellung zu erfahren, in der beim Phenpropylamin das Alkyl zum Amid steht, hatte es Interesse, die dem Nitril entsprechende Benzoësäure kennen zu lernen.

Ich erhitzte das Nitril mit überschüssiger Salzsäure zunächst acht Stunden auf 160°; doch war dessen Metamorphose noch keineswegs vollständig geworden und konnten nur einige wenige Krystalle wahr-

genommen werden. Relativ leicht erfolgte die Reaktion bei 200°. Im Versuchsrohr fanden sich langgestreckte, schmale, farblose Krystallblättchen, die ich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem sie sich wenn auch nur schwierig lösten, rein erhielt.

Vortheilhafter ist es wohl noch, die Krystalle aus der Versuchsröhre, nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, ohne Weiteres zu sublimiren. Ich bekam bei zweimaligem Sublimiren prachtvolle, weisse, glänzende, etwas verflachte Krystallnadeln. Schmelzpunkt 137°.

Der Schmelzpunkt der Paranormalpropylbenzoësäure, die zuerst von Paternò und Spica[1]) bei der Oxydation von *p*-Propylisopropylbenzol mit verdünnter Salpetersäure erhalten worden ist, wird von ihnen zu 138 — 139° angegeben. Da die übrigen Eigenschaften der beiden Säuren ebenfalls übereinstimmten, so ist an ihrer Identität nicht zu zweifeln — und dürfte derart erwiesen sein, dass das Alkyl und Amid des Phenpropylamins zu einander in der Parastellung sich befinden, welcher Beweis auch mit den von E. Louis[2]) gemachten Angaben übereinstimmt. — E. Louis stellte aus Phenpropylamin ein Jodpropylbenzol dar und erhielt aus diesem durch Oxydation mit Chromsäure die wohl charakterisirte *p*-Jodbenzoësäure.

Um vollständig sicher zu gehen, habe ich noch eine Partie meiner Säure in ihr Silbersalz übergeführt durch Aufnahme derselben in ammoniakhaltigem Wasser, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks über Schwefelsäure, dann Zusatz von Silbernitrat; sofort entstand ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, welcher sich am Licht mit der Zeit etwas grau färbte.

Der Silbergehalt des Niederschlags entsprach demjenigen nach der Formel:

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CO_2Ag.$$

	Berechnet	Gefunden
Silber	39.85	39.63 pCt.

Zusammenfassung.

Der Zweck meiner Untersuchung war, wichtigere Derivate des beim Erhitzen von Chlorzinkanilin und Propylalkohol gebildeten Phenpropylamins:

$$C_3H_7 . C_6H_4 . NH_2,$$

kennen zu lernen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1746.
[2]) Diese Berichte XVI, 111.

Die von mir erhaltene Base siedet bei 224—226° und bildet, frisch destillirt, ein nahezu farbloses Oel. Ausbeute an reiner Verbindung gegen 30 pCt. der theoretischen Menge.

Das salzsaure Phenpropylamin und dessen Platindoppelsalz, sowie das brom- und jodwasserstoffsaure Salz krystallisiren leicht.

Wie die primären aromatischen Basen überhaupt, reagirt auch Phenpropylamin leicht mit Schwefelkohlenstoff unter Hervorgehen von Diphenpropylthioharnstoff, der weisse Krystallblätter bildet und bei 138° schmilzt.

Aus dem Thioharnstoff erhielt ich nach dem Hofmann'schen Verfahren durch Erhitzen mit Phosphorsäure Phenpropylsenföl als ein farbloses Oel, welches bei 263° siedet.

Monophenpropylthioharnstoff, erhalten aus Phenpropylamin mit Rhodanammonium, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 159°.

Der Diphenpropylharnstoff bildet gleichfalls weisse Krystallnadeln, Schmelzpunkt 205°, der Monophenpropylharnstoff Krystallblättchen, die bei 143° schmelzen.

Das Diphenpropylguanidin, dargestellt aus Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 113°.

Analog wie dieses Guanidin, habe ich auch das Phenyldiphenpropylguanidin, sowie das Triphenpropylguanidin dargestellt, aber sie liessen sich nicht krystallisiren und wurden nur als Harze erhalten.

Wird Diphenpropylthioharnstoff in Gegenwart von trockenem Benzol mit Bleioxyd erwärmt, so entsteht das in weissen Nadeln krystallisirende, bis 168° schmelzende Carbodiphenpropylimid, welches durch warmen, wasserhaltigen Weingeist in Diphenpropylharnstoff übergeht, mit Phenpropylamin Triphenpropylguanidin bildet und beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Senföl liefert.

Das Phenpropylsenföl verwandelt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver in Phenpropylisocyanür, dann Cyanür, welches verseift wurde und hierbei in die bei 139° schmelzende *p*-Normalpropylbenzoësäure überging, wodurch auch bestätigt wird, dass das von mir untersuchte Phenpropylamin den Paraverbindungen angehört.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

307. Adolf Pahl: Ueber die Constitution des Amidoisobutylbenzols.

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

Werden salzsaures Anilin und Isobutylalkohol auf 230° erhitzt, so entsteht, nach den Angaben von Studer[1]), nicht wie Analogieverhältnisse voraussetzen lassen, ein secundäres Amin, sondern ohne Weiteres eine primäre Base, ein Amidoisobutylbenzol.

Den gleichen Körper erhielt Louis[2]) auch bei der Einwirkung von Isobutylalkohol auf Chlorzinkanilin.

Die nähere Constitution des auf verschiedenem Wege leicht darstellbaren Amidoisobutylbenzols ist auffallender Weise noch nicht bekannt, obgleich es nicht an Anläufen gefehlt hat, dieselbe zu ermitteln.

Studer versuchte einen Entscheid herbeizuführen, indem er aus seinem Amin Isobutylphenol darstellte und es mit Aetzkali verschmolz, anderseits Isobutylanisol mit dem üblichen Chromsäuregemisch behandelte, aber eine Oxybenzoësäure, bezw. Methoxybenzoësäure, war nicht zu erhalten.

Versuche von E. Louis blieben gleichfalls ohne Erfolg.

Aufgefordert durch Herrn Prof. V. Merz habe ich die Untersuchung über die nähere Constitution des Amidoisobutylbenzols wieder vorgenommen und ist es mir auch gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen. Daneben benutzte ich den Besitz einer grösseren Menge Amidoisobutylbenzols, um noch unbekannte Derivate desselben darzustellen und ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Verhältnisse zu ermitteln.

Ich beschreibe diese Derivate im Anhang zu denjenigen Verbindungen, welche den Weg nach dem Hauptziele meiner Arbeit kennzeichnen.

Das Problem über die speciellere Constitution des Amidoisobutylbenzols, d. h. über die Stellung des Isobutyls und des Amids zu einander am aromatischen Kern, suchte ich auf zwei verschiedenen Wegen zu lösen, nämlich:

A. Durch Ueberführung des Amidoisobutylbenzols in ein Diazosalz, dann in ein Jodisobutylbenzol, schliesslich Oxydation desselben zu einer Jodbenzoësäure.

B. Durch successive Umwandlung des Amins in Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföl, Phenisobutylcyanür, Isobutylbenzoësäure, zuletzt passende Oxydation dieser Säure, wobei eine der drei so gut bekannten Benzoldicarbonsäuren entstehen musste.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

[2]) Diese Berichte XVI, 114.

Verfahren A.

Das gemäss diesem Verfahren erforderte erste Umwandlungsprodukt des Amidoisobutylbenzols (Phenisobutylamins), also ein Diazosalz, wurde nicht isolirt, sondern sofort in

Jodisobutylbenzol, $C_6H_4J . C_4H_9$,

überzuführen versucht.

Ich vermischte Amidoisobutylbenzol mit Salzsäure im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen, verdünnte mit vielem Wasser, kühlte die Lösung mit Eis und setzte dann zu derselben das berechnete Quantum Natriumnitrit (1 Molekül), gleichfalls in Wasser gelöst, langsam hinzu. Die kaum trüb gewordene Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt, hierauf am Rückflusskühler schliesslich bis zum vollen Sieden erhitzt. — Zuerst trübte sich die Flüssigkeit wolkig, dann schied sie nach und nach, unter langsamer Gasentwickelung, ein braunes Oel ab. Das Erhitzen habe ich fortgesetzt, so lange als noch Gas auftrat, worauf das Oel, um allenfalls entstandenes Phenol zu entfernen, mit Natronlauge geschüttelt, später mit Aether ausgezogen, aus diesem wieder abgeschieden, und schliesslich mit Wasserdampf behandelt wurde. Mit dem Dampf ging langsam ein nur schwach röthlich gefärbtes Oel über, welches allmählich zu einer nadlig-krystallinischen Masse erstarrte. Durch wiederholte Destillation liess sich die Substanz farblos erhalten. Sie zeigt einen angenehm aromatischen Geruch, siedet constant bei 255—256° (corr.). — Verschiedene Versuche, um diese Verbindung aus Lösungsmitteln zu krystallisiren, führten nicht zum Ziel; sie schied sich aus denselben nur als Oel ab.

Der Jodgehalt des Präparats bestätigte, dass ein Jodisobutylbenzol erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.85	48.45 pCt.

Die Ausbeute an ganz reinem Jodisobutylbenzol betrug gegen 60 pCt. der theoretischen Menge.

Es handelte sich nun darum, das Jodisobutylbenzol durch passende Oxydation in eine

Jodbenzoësäure,

also Substanz von bekannter Constitution, überzuführen.

Zunächst versuchte ich, den Jodkohlenwasserstoff mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren, kam aber nicht zum Ziel. Theils fand totale Zerstörung statt, theils entstand auch ein wenig erquicklicher, nicht leicht weiter verarbeitbarer Körper.

Dieser Nichterfolg muss überraschen, da nach Körner bei der Oxydation des *p*-Jodtoluols unter gleichen Umständen, nach E. Louis auch bei derjenigen des Jodpropylbenzols und Jodisopropylbenzols *p*-Jodbenzoësäure entsteht.

Ich griff nun zur verdünnten Salpetersäure, welche schon in ähnlichen Fällen gute Dienste geleistet hat.

Jodisobutylbenzol wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.12 vier Stunden auf 200° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt, ausser gelblicher Flüssigkeit, eine gelbgraue, hier und da aber röthliche blätterig- bis nadlig-krystallinische Masse. Auch war an einzelnen Punkten etwas Jod in Gestalt dunkelgrauer Blättchen oder Dendriten wahrzunehmen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich erheblicher Druck.

Der Rohrinhalt wurde mit verdünnter Lauge alkalisch gemacht, erwärmt, wobei naheza Alles in Lösung ging, dann filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat schied sich eine flockige, krystallinische, etwas röthliche Substanz aus. Ich habe dieselbe abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann sublimirt. Die leicht stattfindende Sublimation lieferte schöne weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche so und umsublimirt bei 262° schmolzen.

Schmidt und Schultz[1]) geben den Schmelzpunkt der Parajodbenzoësäure zu 256°, V. v. Richter zu 267° an.

Der Jodgehalt meiner Säure sprach für die Formel $C_6H_4J \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.21	50.95 pCt.

Um diese Säure noch schärfer als *p*-Jodbenzoësäure zu charakterisiren, habe ich ihren Methyläther dargestellt. Ich löste sie in wenig Holzgeist und leitete bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Die hierauf bei gelinder Wärme eingedunstete Lösung schied reichlich vereinzelte lange Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Nadeln besitzen einen sehr angenehmen Geruch und schmelzen bei 115°. Dagegen schmilzt der Methyläther der Parajodbenzoësäure, nach den Beobachtungen von Schmidt und Schultz, bei 114°, d. h. so gut wie gleich. Also hatte ich diese Substanz in Händen.

Es ist somit sicher, dass mein Jodisobutylbenzol bei seiner Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *p*-Jodbenzoësäure liefert und steht daher auch fest, dass das eigentliche Ausgangsmaterial, das Amidoisobutylbenzol von Studer, den Paraverbindungen angehört.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 333.

Zu genau dem gleichen Ergebnisse führte auch das

Verfahren B.

Bei diesem Verfahren, welches auf die Umwandlung des Ausgangsmaterials, des Studer'schen Amidoisobutylamins, schliesslich in eine Benzoldicarbonsäure abzielt, kommen, wie schon früher erwähnt wurde, als Durchgangsverbindungen in Betracht: Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföl, Phenisobutylcyanür und eine Isobutylbenzoësäure.

Diese Verbindungen sind noch alle unbekannt und will ich sie zunächst nach einander in der oben angegebenen Folge besprechen.

Diphenisobutylthioharnstoff, $CS(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Amidoisobutylbenzol in concentrirter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff rückfliessend erwärmt. Bald entwickelte sich Schwefelwasserstoff und ist das Erwärmen mehrere Tage, beziehungsweise so lange unterhalten worden, als noch jenes Gas in erheblicher Menge auftrat. Aus der kalt werdenden Lösung schied sich eine weisse, scheinbar blättrig-krystallinische Masse in körnigen bis kleinkugligen Bildungen ab; sie zerfiel leicht in einzelne Blättchen, die übrigens, wie nähere Untersuchung ergab, aus an einander gereihten Nadeln bestanden.

Die abgepresste, dann in vielem kochendem Alkohol aufgenommene Masse schoss daraus beim Erkalten in feinen, weissen, blättrig gruppirten Nadeln an. Diese Krystalle lösten sich nicht in Wasser, nur spärlich selbst in heissem Alkohol, aber leicht in warmem Aether und Benzol. Schmelzpunkt constant 192.5°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende, der erwarteten Verbindung gemässe Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.11	74.09 pCt.
Wasserstoff	8.24	8.62 «

Phenisobutylsenföl, $C_4H_9.C_6H_4.NCS$.

Diesen Körper habe ich aus dem Diphenisobutylthioharnstoff unter Anwendung von Phosphorsäure, also unter Zunutzeziehung der in neuerer Zeit von A. W. Hofmann angegebenen vortrefflichen Methode, dargestellt.

1 Theil des Thioharnstoffs wurde mit 3 Theilen Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1.7 eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand eine bräunlich gefärbte Lösung und schied sich ein braunes Oel ab. Diese Reaktionsmasse versetzte ich mit verdünnter Salzsäure und behandelte sie hierauf mit Wasserdampf

(Mitanwendung von Salzsäure unter solchen Umständen hat sich bei der Darstellung überhaupt mancher aromatischer Senföle als zweckdienlich herausgestellt, indem dadurch der Verflüchtigung von aromatischer Base infolge einer partiellen Zersetzung des organischen Phosphats und damit auch einer Regressivbildung des Schwefelharnstoffs im Destillat vorgebeugt wird).[1] Der Dampf nahm ein schwach gelbliches bis bräunliches Oel mit sich, welches in der Vorlage, bei guter Kühlung sogar schon im Kühler, zu einer nadlig krystallinischen Masse erstarrte.

Die Masse war in Weingeist und Aether leicht löslich, sie liess sich aber daraus *nicht in Krystallen* erhalten, sondern wurde selbst bei starker Kälte nur als Oel abgesetzt. Dagegen krystallisirten aus der Lösung in Petroläther bei niedriger Temperatur lange weisse Nadeln einer Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt 42° und dem constanten Siedepunkt 277°.[2])

Ihre Analyse bewies, dass das erwartete Senföl entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.11	69.14 pCt.
Wasserstoff	6.81	6.94 »

Das

Phenisobutylcyanür, $C_4H_9 . C_6H_4 . CN$,

wurde aus dem Phenisobutylsenföl nach der schönen Methode von Weith für die Ueberführung aromatischer Senföle in Cyanüre dargestellt.

Die Metamorphose des Phenisobutylsenföls musste nach vorliegenden Erfahrungen im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen stattfinden:

$$C_4H_9 . C_6H_4 . NCS + Cu_2 = Cu_2S + C_4H_9 . C_6H_4 . NC,$$
$$C_4H_9 . C_6H_4 . NC = C_4H_9 . C_6H_4 . CN.$$

Ich habe das Senföl mit der vierfachen Gewichtsmenge unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühten Kupferpulvers zusammengebracht. Die Mischung wurde in einem Fraktionirkölbchen mit Kühler und im Oelbad, zugleich unter langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd (um einer Oxydationswirkung der Luft auf das intermediär gebildete Pseudocyanür vorzubeugen), bis auf 200° erhitzt.

Sehr bald schwärzte sich das Kupfer und trat starker Pseudocyanürgeruch ein. Der letztere nahm allmählich ab, wich schliesslich einem aromatischen Geruch nach Nitril, worauf, d. h. nach ca. vierstündigem Erhitzen, abdestillirt wurde. Dabei zeigte sich wieder, obschon in nur geringem Betrage, Pseudocyanürgeruch und ging reich-

---

[1]) Mainzer, diese Berichte XVI, 2002.
[2]) Mainzer, ibid.

lich ein öliges Liquidum über. Das Oel wurde, um noch allenfalls zurückgehaltenen Schwefel zu entfernen, abermals über Kupfer destillirt, doch war eine Schwärzung nicht wahrzunehmen.

Das so erhaltene Produkt bildet ein dickflüssiges farbloses, angenehm gewürzhaft riechendes Liquidum, welches constant bei 238° siedet und nach dreistündigem Verweilen in einer Kältemischung bei — 15° nicht erstarrt war.

Die nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode ermittelte Dampfdichte bestätigte, dass das Phenisobutylcyanür vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.51	5.35

Die Ausbeute an ganz reinem Phenisobutylcyanür war bei wiederholten Versuchen ziemlich gleichmässig 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Senföls.

Behufs Ueberführung in

Isobutylbenzoësäure, $C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2H$,

habe ich das Nitril mit concentrirter weingeistiger Kalilauge (doppelte Gewichtsmenge Aetzkali) sechs Stunden unter Verschluss auf 160° erhitzt.

Der Röhreninhalt, welcher aus einer weissen, blättrig krystallinischen Masse mit flüssigen Theilen bestand, löste sich leicht in Wasser, wurde durch Kochen unter Zusatz von Ammoniumcarbonat vom Alkohol befreit, hierauf filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Sofort erfolgte eine weisse, flockige, deutlich krystallinische Ausscheidung; ich habe sie abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann sublimirt.

Die Sublimation lieferte weisse, glänzende, lange, verflachte Nadeln mit federbartartig getheilten Rändern. Sie schmolzen so und umsublimirt bei 161°, sinterten jedoch etwas früher, bei 158°.

Dieser Körper löste sich in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht, so gut wie nicht in kaltem und nur wenig in heissem Wasser. Aus warmem wässrigem Weingeist krystallisirt er in Nadeln.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.15	73.80 pCt.
Wasserstoff	7.86	8.06 »

Die Isobutylbenzoësäure bildet wohl charakterisirte Metallsalze, welche sich in kaltem Wasser, mit Ausnahme der Alkalimetallsalze, nicht oder nur spärlich lösen.

Nachfolgend angeführte Salze habe ich unter Benutzung der Ammoniumverbindung dargestellt, und wurde diese bereitet durch Lösen

der Säure in ammoniakhaltigem Wasser, hierauf Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen, dann schliesslich Stehenlassen über Schwefelsäure.

Silbersalz, $C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2Ag$.

Wird die Ammoniumverbindung in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht sofort ein weisser, schwerer, flockiger Niederschlag.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser nur wenig löslich. Getrocknet, bei 105°, stach es ins Rothbraune.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Silber	37.89	37.73 pCt.

Baryumsalz, $(C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2)_2Ba$,

wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Chlorbaryum gefällt in Form weisser Blättchen.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem reichlich löslich.

Analysenergebniss für die bei 150° getrocknete Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	27.90	27.66 pCt.

Calciumsalz, $(C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2)_2Ca$.

Dargestellt aus dem Ammoniumsalz mit Chlorcalcium. Weisse, scheinbar körnig krystallinische Fällung, welche sich in heissem Wasser reichlich löste und daraus beim Erkalten in schönen weissen Tafeln anschoss. In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich.

Calciumgehalt nach dem Trocknen bei 150°:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	10.15	10.20 pCt.

Methylester der Isobutylbenzoësäure, $C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2CH_3$.

Behufs Darstellung des Methylesters erwärmte ich das Silbersalz der Isobutylbenzoësäure eine Zeit lang mit überschüssigem Jodmethyl.

Die vom gelben Jodsilber getrennte Flüssigkeit wurde mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Aether ausgezogen, von diesem befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich destillirt.

Der so erhaltene Ester bildet ein farbloses, wenig riechendes Oel. Siedepunkt constant 247°.

Seine Analyse bewies das Vorliegen der erwarteten Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.00	74.86 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.45 »

Um über das Stellungsverhältniss des Isobutyls und Carboxyls im Molekül meiner Isobutylbenzoësäure Aufschluss zu erhalten, versuchte ich es, sie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Weith's Verfahren) in eine Benzoldicarbonsäure überzuführen.

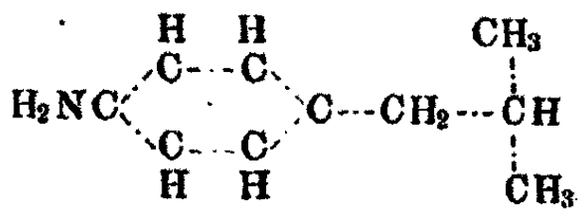
0.6 g Säure wurden in verdünnter alkalischer Lösung mit 4.8 g Permanganat (berechnete Menge) vermischt. Schon in der Kälte beginnt ein Oxydationsprocess, doch habe ich die Mischung, um ihn vollständig durchzuführen, längere Zeit, ein paar Stunden, auf dem Wasserbad erwärmt. — Das nur schwach gelbliche Filtrat von dem ausgefallenen Mangansuperoxyd schied, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, weisse Flocken ab, welche abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet wurden.

Die so erhaltene Verbindung bildete ein weisses, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether nahezu unlösliches Pulver, welches bei hoher Temperatur unzersetzt und ohne vorher zu schmelzen, sublimirte, auch die Zusammensetzung einer Benzoldicarbonsäure besass und hiernach sicher die Terephtalsäure war.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	57.83	57.77	57.82 pCt.
Wasserstoff	3.61	3.97	3.64 »

Wie früher durch die Darstellung von Parajodbenzoësäure, so wird hier durch die Gewinnung von Terephtalsäure bewiesen, dass die Base von Studer das Paraamidoisobutylbenzol sein muss.



Anhangsweise gedenke ich noch einiger anderer, bis jetzt nicht bekannter Abkömmlinge des *p*-Amidoisobutylbenzols.

Diphenisobutylharnstoff, $CO(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$.

Dieser Harnstoff ist auf zweierlei Weise dargestellt worden.

Wird in eine benzolische Lösung des Amidoisobutylbenzols Chlorkohlenoxyd geleitet, so bleibt diese zunächst klar; hierauf erfolgt eine weisse bis schwach gelblichweisse, nadlig krystallinische Ausscheidung.

Die Nadeln sind nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol durchaus farblos. Schmelzpunkt 283—284°.

Auch aus dem Diphenisobutylthioharnstoff lässt sich der normale Harnstoff leicht erhalten.

Die Thioverbindung wird in weingeistiger Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd rückfliessend erhitzt. Bald tritt Schwärzung ein und nach ein paar Stunden ist die Entschwefelung vollständig geworden, worauf man filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln, welche mit den oben erwähnten Krystallen offenbar identisch waren, so genau gleich bei 283—284° schmolzen.

Der Diphenisobutylharnstoff krystallisirt aus seinen Lösungen in farblosen, langen Nadeln. Er ist in warmem Alkohol reichlich, in kaltem schwer löslich, in Wasser so gut wie gar nicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.77	77.53 pCt.
Wasserstoff	8.64	8.66 »

Diphenisobutylguanidin, $C(NH)(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$.

Um diesen Körper darzustellen, verfuhr ich nach A. W. Hofmann[1]).

Der Diphenisobutylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd so lange (etwa eine Stunde) erhitzt, bis die Lösung keinen Schwefel mehr enthielt und nun diese heiss abfiltrirt.

Aus dem erkaltenden Filtrat schieden sich Blättchen aus, die nach nochmaliger Krystallisation farblos waren und den Schmelzpunkt 173° zeigten. In heissem Alkohol und Benzol sind die Krystalle leicht löslich.

Eine Verbrennung ergab für die obige Formel passende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.02	77.92 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.44 »

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{29}N_3.HCl)_2PtCl_4$.

Wird das Diphenisobutylguanidin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure, dann mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so scheidet sich obige Verbindung aus als ein gelblicher, körnig krystallinischer

[1]) Hofmann, Diese Berichte II, 460.

Niederschlag. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bei 105° getrocknet und sein Platingehalt bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
Platin	18.42	18.12 pCt.

Triphenisobutylguanidin, $C(NC_6H_4C_4H_9)(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$.

Behufs Gewinnung obigen Guanidins wurde der Diphenisobutylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der theoretisch erforderten Menge Phenisobutylamin, sowie mit einem Ueberschuss an Bleioxyd versetzt, dann während zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Die Lösung enthielt nach dieser Zeit keinen Schwefel mehr; sie wurde heiss abfiltrirt. Beim Erkalten derselben schieden sich bald vereinzelte kleine, weisse Nadeln ab, welche ich durch Umkrystallisiren gereinigt habe.

Diese Verbindung schmilzt bei 163—164°, sintert aber schon bei 162°; sie ist in kaltem Alkohol nur spärlich, in heissem Alkohol und in Benzol leicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	81.75	81.13	81.36 pCt.
Wasserstoff	9.02	9.52	9.64 »

Platindoppelsalz, $(C_{31}H_{41}N_3.HCl)_2PtCl_4$.

Das Triphenisobutylguanidin wurde in conc. alkoholischer Lösung mit Salzsäure, dann mit überschüssigem Platinchlorid vermischt. Durch dieses entstand ein hellgelber, flockiger, aus feinen Nädelchen gebildeter Niederschlag, welchen ich abfiltrirt und, da er sich in Wasser weniger löste als in Weingeist, mit Wasser ausgewaschen habe.

Das bei 105° getrocknete Präparat stellte ein gelbes Pulver vor; es enthielt die vorausgesetzte Platinmenge.

	Berechnet	Gefunden	
Platin	14.73	14.35	14.75 pCt.

Durch Schwefelkohlenstoff wird das Triphenisobutylguanidin nach Art anderer trisubstituirter Guanidine zersetzt.

Ich erhitzte die Phenisobutylverbindung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zwei Stunden auf 160°. Im Versuchsrohr kein Druck.

Das Reaktionsprodukt bestand im Wesentlichen aus einer hellgelben krystallinischen Masse, aus welcher einzelne längere Nadeln hervorragten.

Ich habe den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abdunsten entfernt, hierauf den Rückstand mit Wasser destillirt, wobei reichlich eine krystallinisch erstarrende Verbindung überging, während feste Substanz zurückblieb. Diese krystallisirte aus warmem Weingeist in Nadeln, schmolz bei 192.5° und war offenbar Diphenisobutylthioharnstoff.

Die übergegangene Substanz wurde durch erneute Wasserdampfdestillation farblos und rein erhalten; sie schmolz bei 42° und konnte sie hiernach, sowie nach dem ganzen übrigen Habitus, nur das Phenisobutylsenföl sein.

Ausdruck für die Zersetzung des Triphenisobutylguanidins durch Schwefelkohlenstoff ist die Gleichung:

$$C\begin{cases} NHC_6H_4 . C_4H_9 \\ N C_6H_4 . C_4H_9 \\ NHC_6H_4 . C_4H_9 \end{cases} + CS_2$$

$$= C\begin{cases} NHC_6H_4C_4H_9 \\ S \\ NHC_6H_4C_4H_9 \end{cases} + C_4H_9 . C_6H_4 . N{=}C{=}S.$$

Durch Behandlung des Diphenylthioharnstoffes, $CS(NH . C_6H_5)_2$, in warmer, benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd erhielt Weith[1]) das Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)_2$.

Seitdem sind auch das Carbodi-*p*-tolylimid sowie Carbodi-*o*-tolylimid bereitet worden.

Francksen[2]) hat vor Kurzem aus dem Diphenpropylthioharnstoff das Carbodiphenpropylimid, $C(NC_6H_4 . C_3H_7)_2$, dargestellt.

Diese Substanz sowie die Diparatolylverbindung krystallisirt leicht, während die Diphenyl- und die Diorthotolylverbindung einen Syrup bilden.

Auch das

Carbodiphenisobutylimid, $C(NC_6H_4 . C_4H_9)_2$,

lässt sich unschwer erhalten.

Diphenisobutylschwefelharnstoff wurde in warmem Benzol gelöst und mit dem $2^1/_2$fachen Gewicht Bleioxyd rückfliessend sieden gelassen. Das Bleioxyd dunkelte bald und war die Reaktion nach etwa einer Stunde ihrem Ende nahe. Doch habe ich, um sicher zu gehen, noch eine geraume Zeit länger erhitzt, schliesslich die Lösung heiss vom Schwefelblei abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten undeutlich krystallinische Bildungen, Krystallkörner, ab.

---

[1]) Berl. Ber. 7, 10.

[2]) Zürich, Dissertation 1883.

Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten, dann scharf getrockneten Verbindung war 189°. Dieselbe löste sich leicht in kochendem Benzol oder Toluol, aber nur schwer in warmem Aether.

Ihre Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{21}H_{26}N_2$ stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.35	82.06 pCt.
Wasserstoff	8.49	8.80 »

Das Carbodiphenisobutylimid zeigt ähnliche Reaktionsverhältnisse wie das Carbodiphenylimid und verwandte Carbodiimide.

Durch verdünnten, warmen Alkohol wird die Phenisobutylverbindung leicht übergeführt in Diphenisobutylharnstoff. Lange, weisse, büschlig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 283°.

Bildungsgleichung:

$$C(NC_6H_4 . C_4H_9)_2 + H_2O = CO(NH . C_6H_4 . C_4H_9)_2.$$

Erwärmt man das Carbodiphenisobutylimid mit alkoholischem Ammoniak, so bildet sich in analoger Weise Diphenisobutylguanidin, dagegen bei Anwendung von Phenisobutylamin Triphenisobutylguanidin. Schmelzpunkt des ersten Präparates 173°, des zweiten 163°; auch stimmten die übrigen Eigenschaften dieser Präparate durchaus überein mit denjenigen des schon bei früherem Anlasse beschriebenen Diphenisobutyl- und Triphenisobutylguanidins.

Beim Erhitzen des Carbodiphenisobutylimids mit Schwefelkohlenstoff auf 170° entstand eine körnig krystallinische Masse, welche bei der Destillation mit Wasser nahezu vollständig überging. Das krystallinisch erstarrte Destillat schmolz wie Phenisobutylsenföl bei 42°, hatte auch den gleichen Siedepunkt (277°) und war es also sicher dieser Körper. Im Destillationskolben hinterblieb so gut wie kein Rückstand.

Das Senföl ist offenbar nach folgender Bildungsgleichung entstanden:

$$C\begin{cases} NC_6H_4 . C_4H_9 \\ NC_6H_4 . C_4H_9 \end{cases} + C\begin{cases} S \\ S \end{cases} = 2C\begin{cases} N . C_6H_4 . C_6H_9 \\ S \end{cases}.$$

Schwefelwasserstoff wirkte bei 170° auf das Carbodiphenisobutylimid bei 170° noch nicht ein.

Zusammenfassung:

Wie bekannt, entstehen beim Erhitzen des Chlorzinkanilins mit Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol im Kern alkylirte Amidobenzole.

Die Aethyl- und die beiden Propylbasen sind nachgewiesener maassen Paraverbindungen, wogegen die Constitution der Isobutylbase, welche mit dem von Studer aus Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin dargestellten Amidoisobutylbenzol völlig übereinstimmt, noch nicht hat ermittelt werden können.

Um über die gegenseitige Stellung des Amids und Isobutyls am Kern des Amidoisobutylbenzols (Phenisobutylamins) Auskunft zu erhalten, wurde diese Base, unter intermediärer Bereitung des Diazosalzes:

$$C_4H_9 . C_6H_4 . N = NCl,$$

nach gebräuchlichem Verfahren, in das Jodisobutylbenzol (Phenisobutyljodür):

$$C_6H_4J . C_4H_9$$

übergeführt.

Dieser Jodkohlenwasserstoff bildet eine farblose, strahlig krystallinische, leicht schmelzbare Substanz. Siedepunkt 255—256°.

Durch Oxydation der Jodverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung war ein brauchbares Resultat nicht zu erhalten, aber mit verdünnter Salpetersäure, beim Erhitzen, entstand sehr reichlich *p*-Jodbenzoësäure.

Die Constitution des Phenisobutylamins trachtete ich ferner auch so festzustellen, dass ich es nach einander in Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföl, Phenisobutylcyanür, dann Isobutylbenzoësäure überführte und aus dieser eine Benzoldicarbonsäure zu bereiten suchte.

Der Diphenisobutylthioharnstoff, dargestellt aus Phenisobutylamin mit Schwefelkohlenstoff, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 192.5°.

Mit syrupöser Phosphorsäure erhitzt, lieferte er in reichlicher Menge Phenisobutylsenföl — eine farblose, nadlig krystallinische Substanz mit dem Schmelzpunkt 42° und dem Siedepunkt 277°.

Durch Kupfer, beim Erhitzen, wird das Senföl entschwefelt; zunächst entsteht das correspondirende Pseudocyanür, weiter das normale Cyanür.

Das Phenisobutylcyanür (Cyanisobutylbenzol):

$$C_4H_9 . C_6H_4 . CN$$

bildet ein farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, wird bei — 15° noch nicht fest, siedet bei 238°.

Durch Verseifung des Cyanürs mit weingeistiger Lauge habe ich Isobutylbenzoësäure:

$$C_4H_9 . C_6H_4 . CO_2H$$

dargestellt, eine gut gekennzeichnete, leicht zu langen, verflachten, farblosen Nadeln sublimirende Verbindung. Schmelzpunkt 161°. Wohl charakterisirte Salze. Der Methyläther bildet ein farbloses, bei 247° siedendes Oel.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Isobutylbenzoësäure glatt zu Terephtalsäure oxydirt. Auch nach dieser Metamorphose kann das Studer'sche Amidoisobutylbenzol nur die Paraverbindung sein.

Weiter habe ich untersucht: Den Diphenisobutylharnstoff, das Diphenisobutylguanidin, Triphenisobutylguanidin sowie das Carbodiphenisobutylimid.

Alle hier genannten Derivate des Phenisobutylamins sind farblose, krystallisirende Substanzen.

Das Carbodiphenisobutylimid verdient wohl ein grösseres Interesse. Es wurde aus Diphenisobutylthioharnstoff in Benzollösung mit Bleioxyd dargestellt, bildet farblose Krystallkörner, schmilzt bei 189°, wird beim Erwärmen mit gewöhnlichem Weingeist, ferner mit Ammoniak und Phenisobutylamin in Diphenisobutylharnstoff, beziehungsweise Diphenisobutyl- sowie Triphenisobutylguanidin verwandelt und geht beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 170° über in das Phenisobutylsenföl.

Das Carbodiphenisobutylimid ist nach diesen Reaktionsverhältnissen das genaue Analogon des von Weith entdeckten Carbodiphenylimids.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

---

308. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Zweite Abhandlung.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einem halben Jahre ungefähr[1]) habe ich mir erlaubt, Mittheilung über einige Resultate zu machen, die ich beim Studium der Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck gewonnen zu haben glaubte. Mit dem heutigen möchte ich die schon damals angekündigte Fortsetzung vorlegen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2476.

Nur auf zweierlei des damals Mitgetheilten will ich einleitend noch einmal zurückkommen, nämlich 1. was ich »specifische Remission« = Sp. R. benannt habe und 2. inwieweit die Sp. R. nach meinen damaligen Erfahrungen durch Ein- oder Austritt des gleichen Atomcomplexes in die Anfangsglieder der Fettsäurereihe modificirt wird.

Ich habe damals das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zur Druckabnahme der Einfachheit wegen mit dem Namen

Sp. R. = specifische Remission

belegt und aus den erhaltenen Zahlen glaubte ich nachweisen zu können, dass für die Anfangsglieder der Fettsäurereihe Säuren wie Alkohole wie auch Anhydride gelte, dass

der Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 eine Differenz der Sp. R. von 0.01 für 0 mm Druck

entspreche.

Ich habe damals bereits mitgetheilt, dass ich zu den endgültigen unter einander zu vergleichenden Zahlen mittelst graphischer Interpolation gelangt bin, und es wird hier offenbar zunächst meine Pflicht sein, kurz zu besprechen, ob und in wie weit durch graphische Interpolation gewonnene Zahlen geeignet erscheinen, als endgültige betrachtet zu werden.

Für die Theile der Curve innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist die Controle natürlich sehr einfach. Man hat nur nöthig, ein oder einige neue Versuche anzustellen und der Grad der Richtigkeit der Curve ergiebt sich direkt aus dem Grad der Genauigkeit, mit dem die nacherhaltenen Punkte in die Curve hineinfallen. Auf diese Weise habe ich die Mehrzahl der von mir erhaltenen Siedecurven controlirt.

Für die Curven der Sp. R. wurde ebenfalls innerhalb der Beobachtungsgrenzen die gleiche Prüfungsmethode angewandt, und ich glaube, dass es mir gelungen sein wird, die Remissionscurven zum bei Weitem grössten Theil bis auf

0.001 der Sp. R. =
0.7 der Siedetemperatur

richtig zu stellen.

In allen Fällen habe ich die Remissionscurven bis zum Druck 0 mm ausgedehnt. Es ist nun die Frage aufzuwerfen: Widersprechen einem solchen Ausdehnen der Curve vielleicht sachliche Gründe?

Noch heute wird vielfach die Ansicht vertreten, die Siedecurve verlaufe asymptotisch, wäre das richtig, so müsste das Gleiche auch für die Remissionscurve gelten. Man wird also die Frage so stellen

können: Hat die Remissionscurve eine Asymptote? (Es handelt sich hier natürlich nur um den Verlauf der Curve nach dem Nullpunkt zu.)

Die von mir construirten Curven antworten, wie es mir scheinen will, mit einem ziemlich deutlichen »Nein«. Da aber der tiefste Druck, bis zu dem ich gelangen konnte, noch ungefähr ± 6 mm Quecksilber betrug, so hielt ich es für gut, mich nach Zahlen umzusehen, die für tiefere Drucke, als die von mir beobachteten, Gültigkeit hatten. Ich fand solche in den von Regnault, Hagen und Hertz für die Tension des Quecksilberdampfes berechneten und bestimmten, die ich auf die Sp. R. umrechnete. Die aus diesen Zahlen dann construirte Remissionscurve, die in sehr grossem Maassstabe von mir ausgeführt wurde, 1 mm Hgdrk. entsprach 2 cm der Zeichnung, zeigt, dass dieselbe bis zum Druck 0.5 mm durchaus den von mir entworfenen Remissionscurven entsprechend verläuft und erst von dort an deutlich abzubiegen beginnt. Wie aber aus den Zahlen selbst ersichtlich, werden hier die Beobachtungsfehler schon so bedeutend, wie Hagen selbst zugiebt, dass für so geringe Drucke die Richtigkeit des Verlaufs der Curve in hohem Maasse fraglich erscheint, und ich glaube deshalb, auch diese Curve als Stütze meiner Ansicht, dass die Remissionscurve nicht asymptotisch verlaufe, verwenden zu können, folglich das Gleiche von der Siedecurve annehmen zu dürfen[1]).

Neben diesem, wenn ich ihn so nennen darf, directen Beweise dürften auch andere Ueberlegungen meine Auffassung unterstützen.

Nehmen wir an, die Siedecurve verliefe asymptotisch, so hiesse das, unter dem Druck 0 mm, gleichgültig bei welcher Temperatur, gerathe jede Flüssigkeit ins Sieden, mit anderen Worten, durch die Aufhebung des Drucks allein wechsele der Körper seinen Aggregatzustand. Rückschliessend wäre demnach der Aggregatzustand nur vom Druck, im gewöhnlichen also vom Luftdruck, abhängig. Es ist aber bekannt, dass die Körper bei unverändertem Druck durch Wärmezufuhr oder Wärmeentziehen allein gleichfalls den Aggregatzustand ändern. Damit ist erwiesen, dass nicht der Druck allein den Aggregatzustand eines Körpers bedingen kann, vielmehr wirkt neben diesem noch ein Kräftegemisch, das durch Masse, Abstände und Beschaffenheit der Molekel bedingt ist, mit und das wir Cohäsion nennen.

Bestimmen wir also den Siedepunkt eines Körpers, so bestimmen wir, abgesehen von mehr Nebensächlichem, auf das ich später noch

---

[1]) Ich habe in diesem Falle Siedecurve und Tensionscurve als identisch angenommen, ich werde später zeigen, dass dieses nicht der Fall ist. Die Tensionscurve verläuft aber für meine Ansicht weniger günstig, als die Siedecurve. Ich durfte also in diesem Falle Tensionscurve für Siedecurve setzen.

zurückkommen werde, die Temperatur, die nothwendig ist, einentheils den Luftdruck, anderntheils die Cohäsion zu überwinden, die beide den Körper hindern, vom tropfbaren in den dehnbaren Zustand überzugehen. Nehmen wir den Luftdruck vollständig fort, so bleibt noch die Cohäsion zu überwinden, dazu wird aber, da die Cohäsion für jeden Körper eine besondere Kraft sein muss, eine bestimmte Wärmemenge nöthig sein. Es ist also unmöglich, dass die Siedecurve asymptotisch verlaufe. Vielmehr wird jeder Körper bei 0 mm Druck einen besonderen Siedepunkt haben müssen.

Oben Gesagtes wird, denke ich, etwaigen gegentheiligen Meinungen vorerst genugsam entgegentreten, und ich kann mich weiter zur Prüfung meiner Methode nunmehr bei ihrer Anwendung über die Beobachtungsgrenzen hinaus zuwenden.

Im Allgemeinen soll es die exacte Forschung offenbar nach Möglichkeit vermeiden, gewonnene Resultate über die Beobachtungsgrenzen auszudehnen, da solche immer mehr oder weniger in der Luft schweben und wirkliche Sicherheit über den erreichten Genauigkeitsgrad kaum zu erlangen. In meinem Falle ist aber die Möglichkeit, wirkliche Siedepunktsbestimmungen bei 0 mm Druck auszuführen, wie ich meine, durchaus ausgeschlossen. Man wird also auf experimentellem Wege zu diesen Zahlen kaum jemals gelangen können, es wird sich nur fragen, ist der Weg durch Rechnung oder der graphische mehr für die Genauigkeit bürgend. Ich glaube, beiden Wegen, Genauigkeit betreffend, Gleichwerthigkeit zusprechen zu sollen. Die graphische Methode hat aber zweifelsohne die grössere Uebersichtlichkeit und schnellere Handhabung für sich. Ich habe z. B. die von Landolt für Isovaleriansäure gewonnenen Zahlen, ohne mir besondere Mühe zu geben, zur Construction der Spannkraftscurve benutzt und alsbald ein kleines Versehen entdeckt. Die Tension für 65° C. ist dort angegeben mit 27.6 mm, nach meiner Zeichnung konnte ich die Zahl sofort in 26.3 mm richtig stellen. Die sämmtlichen Zahlen Landolt's auf dem Wege der Rechnung zu prüfen, wäre eine schier endlose Arbeit gewesen und hätte kaum zu einem anderen Resultate geführt. Denn in den physikalisch-chemischen Tabellen, die Herr Landolt in Verbindung mit Herrn Börnstein herausgegeben, findet sich diese Zahl gleichfalls verbessert in 26.4 mm. (Ich setze voraus, Herr Landolt habe seine Zahlen noch einmal durch Rechnung geprüft.)

Durch besondere Umstände wurde ich gezwungen, meine sämmtlichen Curven dreimal vollständig fertig theils auszuführen, theils ausführen zu lassen. Dadurch gewann ich die Möglichkeit, die Genauigkeit der Methode über die Grenzen der Beobachtung hinaus zu prüfen. Ich habe die Differenzen der Sp. R. für 0 mm Druck, die sich bei den verschiedenen Constructionen herausstellten, tabellarisch geordnet

und daraus ersehen, dass der Unterschied der Sp. R. bei 0 mm Druck für die verschiedenen Constructionen im Mittel

0.0022

beträgt, was für die entsprechenden Siedecurven eine Differenz von

$1^{0}.5$

bedeutet, d. h. also, die Siedepunkte beim tiefsten Druck sind durchschnittlich bis auf $\pm$ $1^{0}.5$ übereinstimmend gefunden worden. Wären in der That die Siedepunkte bis auf $1^{0}.5$ richtig gefunden worden, so wäre das Resultat ein vorzügliches zu nennen. Bis aber eine solche nur durch erneute Versuche mögliche Bestätigung erfolgt, muss es genügen zu sagen, die angewendete Methode ist, da sie ganz unabhängig zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten, von verschiedenen Personen angewendet, genügend übereinstimmende Resultate liefert, als Forschungsmethode berechtigt.

Aus Vorstehendem geht wohl schon zur Genüge deutlich hervor, dass es mir nicht in dem Maasse daran gelegen hat, absolute Werthe zu erlangen, vielmehr habe ich nur Näherungswerthe aufstellen wollen und nur als solche bitte ich die von mir erhaltenen Zahlen zu betrachten.

Es würde den mir hier zu Gebote stehenden Raum bei Weitem überschreiten, wollte ich die sämmtlichen aus den etwa 400 verschiedenen Bestimmungen erhaltenen und berechneten etwa 2400 Zahlen vorlegen, specielle Interessenten werden sie in der ausführlichen Abhandlung finden können. Es muss mir genügen, hier die Resultate selbst direct zu bringen.

In der folgenden Tabelle habe ich die aus den schon erwähnten Remissionscurven erhaltenen specifischen Remissionen der sämmtlichen von mir untersuchten Körper für die Drucke 0, 5, 10, 15, 20, 25, 50 und 75 mm zusammengestellt.

Die Tabelle lautet:

Name	Sdp. b. 760	Bruttoformel	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Aethylalkohol . . .	78.3	C_2H_6O	0.1090	0.1017	0.0957	0.0924	0.0890	0.0870	0.0772	0.0720
Propylalkohol . . .	96.6	C_3H_8O	0.1192	0.1123	0.1070	0.1020	0.0973	0.0937	0.0802	0.0720
Isobutylalkohol . . .	106.4	$C_4H_{10}O$	0.1300	0.1172	0.1066	0.0978	0.0924	0.0876	0.0763	0.0735
Isoamylalkohol . . .	129.7	$C_5H_{12}O$	0.1400	0.1276	0.1180	0.1104	0.1052	0.1009	0.0897	0.0850
Octylalkohol . . .	178.5	$C_8H_{18}O$	0.1473	0.1421	0.1375	0.1335	0.1300	0.1277	0.1185	0.1105
Ameisensäure . . .	100.6	CH_2O_2	0.1175	0.1150	0.1130	0.1110	0.1096	0.1070	0.0985	0.0918
Propionsäure . . .	139.4	$C_3H_6O_2$	0.1378	0.1302	0.1238	0.1178	0.1135	0.1094	0.0955	0.0908
Buttersäure	161.5	$C_4H_8O_2$	0.1480	0.1380	0.1308	0.1246	0.1196	0.1151	0.1003	0.0953
Isobuttersäure . . .	152.0	$C_4H_8O_2$	0.1475	0.1360	0.1282	0.1223	0.1170	0.1120	0.0980	0.0930
Isovaleriansäure . .	173.7	$C_5H_{10}O_2$	0.1580	0.1465	0.1370	0.1278	0.1215	0.1160	0.1028	0.0998
Essigsäureanhydrid .	136.4	$C_4H_6O_3$	0.1442	0.1353	0.1287	0.1233	0.1179	0.1143	0.0987	0.0890
Propionsäureanhydrid	167.0	$C_6H_{10}O_3$	0.1645	0.1523	0.1440	0.1368	0.1305	0.1250	0.1131	0.1078
Propylacetat . . .	100.8	$C_5H_{10}O_2$	0.1500	0.1367	0.1269	0.1195	0.1130	0.1084	0.0943	0.0900
Isobutylacetat . . .	112.0	$C_6H_{12}O_2$	0.1402	0.1315	0.1243	0.1190	0.1150	0.1110	0.0979	0.0910
Isobutylisobutyrat . .	147.5	$C_8H_{16}O_2$	0.1620	0.1498	0.1404	0.1340	0.1285	0.1240	0.1085	0.1029
Isoamylisovalerat . .	194.0	$C_{10}H_{20}O_2$	0.1980	0.1790	0.1640	0.1528	0.1451	0.1402	0.1285	0.1213

Name	Sdp. b. 760	Bruttoformel	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Aethyloxalat . . .	785.3	$C_6 H_6 O_4$	0.1660	0.1480	0.1352	0.1258	0.1200	0.1150	0.1015	0.0974
Isobutylbenzoat . .	237.0	$C_{11} H_{14} O_2$	0.2018	0.1843	0.1700	0.1602	0.1522	0.1460	0.1282	0.1218
Isoamylbenzoat . .	262.0	$C_{12} H_{16} O_2$	0.2060	0.1941	0.1830	0.1750	0.1670	0.1595	0.1355	0.1275
Phenetol	172.0	$C_8 H_{10} O$	0.1628	0.1547	0.1478	0.1425	0.1378	0.1339	0.1187	0.1107
Aethylsalicylat . . .	231.5	$C_9 H_{10} O_3$	0.1993	0.1821	0.1690	0.1590	0.1521	0.1460	0.1302	0.1352
Acetessigäther . . .	181.0	$C_6 H_{10} O_3$	0.1857	0.1678	0.1535	0.1423	0.1359	0.1317	0.1210	0.1190
Oenanthol	155.0	$C_7 H_{14} O$	0.1622	0.1529	0.1460	0.1403	0.1360	0.1320	0.1201	0.1140
Benzaldehyd	180.0	$C_7 H_6 O$	0.1755	0.1625	0.1543	0.1484	0.1440	0.1400	0.1292	0.1243
Cuminol	232.0	$C_{10} H_{12} O$	0.2073	0.1853	0.1713	0.1607	0.1542	0.1490	0.1327	0.1257
Bromal	174.0	$C_2 Br_3 H O$	0.1755	0.1598	0.1489	0.1416	0.1350	0.1310	0.1149	0.1047
Diäthylacetal . . .	102.2	$C_6 H_{14} O_2$	0.1298	0.1241	0.1195	0.1150	0.1108	0.1078	0.0977	0.0900
Methylpropylketon .	88.9	$C_5 H_{10} O$	0.1142	0.1077	0.1027	0.0995	0.0960	0.0925	0.0800	0.0737
Mesityloxyd	130.0	$C_6 H_{10} O$	0.1615	0.1477	0.1380	0.1305	0.1245	0.1190	0.1056	0.1002
Bromoform	150.5	$C H Br_3$	0.1642	0.1540	0.1462	0.1405	0.1360	0.1309	0.1190	0.1118
Amylbromid	118.6	$C_5 H_{11} Br$	0.1495	0.1406	0.1347	0.1290	0.1237	0.1197	0.1058	0.0990
Aethylenbromid . .	129.0	$C_2 H_4 Br_2$	0.1570	0.1457	0.1374	0.1310	0.1255	0.1220	0.1090	0.1033

Name	Sdp. b. 760	Bruttoformel	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Dichlorhydrin . . .	182.0	$C_3 H_6 Cl_2 O$	0.1650	0.1560	0.1510	0.1442	0.1390	0.1344	0.1224	0.1139
Allylsenföl	148.2	$C_4 H_5 N S$	0.1758	0.1547	0.1423	0.1340	0.1275	0.1230	0.1070	0.0978
Phenylsenföl	218.5	$C_7 H_5 N S$	0.2005	0.1828	0.1697	0.1599	0.1518	0.1456	0.1295	0.1220
Benzol	79.8	$C_6 H_6$	0.1093	0.1065	0.1047	0.1027	0.1010	0.0999	0.0930	0.0872
Toluol	111.0	$C_7 H_8$	0.1490	0.1410	0.1347	0.1288	0.1240	0.1202	0.1078	0.0999
Benzylchlorid . . .	179.0	$C_7 H_7 Cl$	0.1719	0.1595	0.1505	0.1445	0.1390	0.1340	0.1195	0.1113
Chlorbenzol	129.0	$C_6 H_5 Cl$	0.1608	0.1469	0.1370	0.1293	0.1240	0.1197	0.1080	0.1022
Brombenzol	156.0	$C_6 H_5 Br$	0.1845	0.1671	0.1527	0.1428	0.1354	0.1304	0.1202	0.1149
Nitrobenzol	205.0	$C_6 H_5 N O_2$	0.1800	0.1668	0.1574	0.1503	0.1445	0.1394	0.1251	0.1225
Parachlortoluol . . .	161.5	$C_7 H_7 Cl$	0.1755	0.1605	0.1502	0.1440	0.1377	0.1330	0.1180	0.1118
Bromtoluol	183.0	$C_7 H_7 Br$	0.1825	0.1690	0.1595	0.1520	0.1457	0.1407	0.1230	0.1147
Anilin	182.0	$C_6 H_7 N$	0.1664	0.1543	0.1457	0.1392	0.1338	0.1290	0.1142	0.1077
Diäthylanilin . . .	213.5	$C_{10} H_{15} N$	0.1777	0.1677	0.1590	0.1543	0.1500	0.1467	0.1363	0.1325
Xylidin	211.5	$C_8 H_{11} N$	0.1900	0.1724	0.1580	0.1480	0.1404	0.1305	0.1207	0.1178
Piperidin	106.0	$C_5 H_{11} N$	0.1475	0.1358	0.1290	0.1240	0.1200	0.1170	0.1065	0.0988
Pyridin	114.5	$C_5 H_5 N$	0.1575	0.1420	0.1321	0.1249	0.1192	0.1145	0.1018	0.0970
Picolin	126.2	$C_6 H_7 N$	0.1635	0.1470	0.1358	0.1272	0.1200	0.1145	0.0970	0.0870
Chinolin	238.0	$C_9 H_7 N$	0.2000	0.1865	0.1755	0.1683	0.1622	0.1580	0.1430	0.1360

Vergleicht man die Zahlen unter einander, so genügt eine Thatsache anzuführen, um sämmtliche Erscheinungen, die die Sp. R. zeigt, gleichzeitig auszudrücken, nämlich:

die Sp. R. ändert sich direkt proportional dem Sdp.

will sagen, im gleichen Sinne, wie der Sdp. eines Körpers durch Ein- oder Austritt eines Atomes oder Atomkomplexes geändert wird, ändert sich auch die Sp. R. So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich. Denn, da die Sp. R. wiederum direkt proportional der Siedetemperaturabnahme sein muss, so geht aus dieser Regel hervor, dass diese Abnahme durch Zusammensetzungsdifferenzen in gleicher Weise afficirt wird, wie der Sdp. selbst, eine offenbar nicht a priori aufzustellende Regel.

Besagte Erscheinung bietet, wie es mir scheinen will, ein nicht geringes Jnteresse dar, weil durch sie voraussichtlich ein Rückschluss auf den Bau und die Grösse der Molekel möglich werden wird.

Da in meinem Falle die Aenderung der Siedetemperatur lediglich durch Druckverminderung bedingt wird, so zeigt die Differenz der Siedetemperaturabnahme verschiedener Körper bei gleicher Druckabnahme offenbar an, dass der auf jeden Molekel der einen Flüssigkeit durch die Schwere der Luft veranlasste Druck ein anderer ist als auf jeden Molekel der anderen Flüssigkeit. Nun ist aber die absolute Druckabnahme für beide Flüssigkeiten die gleiche, folglich ist die bei gleicher Druckabnahme ersichtlich verschiedene Temperaturabnahme zunächst erklärlich aus einer verschiedenen Grösse der einzelnen Molekel und misst demnach die Differenz der Temperaturabnahme bei gleicher Druckabnahme die Differenz der Grösse der Molekel.

Ich lasse nun die Tabelle der Siedepunktsabnahme folgen; die Körper sind nach dem Molekulargewicht geordnet.

Name	Bruttoformel	M.-G.	Siedepunkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Isoamylbenzoat	$C_{12}H_{16}O_2$	192	262.0	156.6	146.5	137.2	130.4	123.6	117.2	96.2	87.3
Isobutylbenzoat	$C_{11}H_{14}O_2$	178	237.0	153.4	139.1	127.5	119.3	112.6	107.3	91.0	83.4
Isoamylisovalerat . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	194.0	150.5	135.1	123.0	113.8	107.4	103.0	91.2	83.1
Aethylsalicylat	$C_9H_{10}O_3$	166	231.5	151.5	137.5	126.6	118.5	112.5	107.4	92.4	85.8
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	148	232.0	157.5	139.9	128.5	119.7	114.1	109.5	94.2	86.1
Isobutylisobutyrat . .	$C_8H_{10}O_2$	144	147.5	123.1	113.1	105.3	99.8	95.1	91.1	77.0	70.5
Aethyloxalat	$C_6H_6O_4$	142	185.3	126.2	111.7	101.4	93.7	88.8	84.5	72.1	66.7
Propionsäureanhydrid	$C_6H_{10}O_3$	130	167.0	125.0	115.0	108.0	101.9	96.6	91.9	80.3	73.8
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	130	178.5	111.9	107.3	103.1	99.5	96.2	93.9	84.1	75.6
Acetessigäther	$C_6H_{10}O_3$	130	181.0	141.1	126.3	115.1	106.0	100.5	96.8	85.9	81.5
Phenetol	$C_8H_{10}O$	122	172.0	123.8	116.8	110.8	106.1	102.0	98.4	84.3	75.8
Diäthylacetal	$C_6H_{14}O_2$	118	102.0	98.7	93.7	89.6	85.7	82.0	79.2	68.4	61.7
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	116	112.0	106.6	99.3	93.2	88.7	85.1	81.6	69.5	62.3
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	114	155.0	123.3	115.4	109.6	104.5	100.6	97.2	85.3	78.1
Benzaldehyd	C_7H_6O	106	180.0	133.4	122.7	115.7	110.6	106.6	102.9	91.7	85.2
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	173.7	120.1	110.6	102.8	95.2	90.1	85.3	73.0	68.4

Name	Bruttoformel	M.-G.	Siedepunkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Essigsäureanhydrid . .	$C_4 H_6 O_3$	102	136.4	109.6	102.2	96.5	91.9	87.2	84.0	70.0	60.8
Propylacetat	$C_5 H_{10} O_2$	102	100.8	114.0	103.2	98.2	89.0	83.6	79.6	67.0	67.7
Mesityloxyd	$C_6 H_{10} O$	98	130.2	122.7	111.5	100.5	97.2	92.1	87.5	75.0	68.5
Toluol	$C_7 H_8$	92	111.0	113.2	106.5	101.0	96.0	91.7	88.3	76.5	68.4
Isoamylalkohol	$C_5 H_{12} O$	88	129.7	106.4	96.4	88.5	82.3	77.9	74.2	63.7	58.2
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	161.5	112.5	104.2	98.1	92.8	88.5	84.6	71.2	64.4
Isobuttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	152.0	112.1	102.7	96.2	91.6	86.6	82.3	69.6	63.7
Methylpropylketon . .	$C_5 H_{10} O$	86	88.9	86.8	81.3	77.0	74.1	71.0	68.0	56.8	50.5
Benzol	$C_6 H_6$	78	79.8	83.1	79.8	78.5	76.5	74.7	73.4	66.0	59.7
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	74	106.4	98.8	88.5	80.0	72.9	68.4	64.4	54.2	50.4
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	139.4	104.7	98.3	92.9	87.8	84.0	80.4	67.8	62.2
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	60	96.6	90.6	84.8	80.3	76.0	72.0	68.8	56.9	49.3
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	46	100.6	89.3	86.8	84.8	82.7	80.7	78.6	69.9	62.9
Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	46	78.3	82.8	76.8	71.8	68.8	65.9	63.9	54.8	49.3
Dichlorhydrin	$C_3 H_6 Cl_2 O$	129	182.0	125.4	117.8	112.6	107.4	102.9	98.8	86.9	78.0
Parachlortoluol	$C_7 H_7 Cl$	126.5	161.5	133.4	121.2	112.6	107.3	101.9	98.8	83.8	76.6
Penzylchlorid	$C_7 H_7 Cl$	126.5	179.0	130.7	120.3	112.9	107.7	102.9	98.5	84.8	76.2
Chlorbenzol	$C_6 H_5 Cl$	112.5	129.0	122.2	110.9	102.8	96.4	91.8	88.0	76.7	70.0

Name	Bruttoformel	M.-G.	Siedepunkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Bromal	$C_2 Br_3 Ho$	281	174.0	133.4	120.6	111.7	105.3	99.9	96.3	81.6	70.1
Bromoform	$C H Br_3$	253	150.5	124.8	116.3	109.6	104.7	100.6	96.2	84.5	76.7
Aethylenbromid	$C_2 H_4 Br_2$	188	129.0	119.3	110.0	103.0	97.6	92.9	89.7	77.4	70.8
Bromtoluol	$C_7 H_7 Br$	171	183.0	138.6	127.6	119.6	113.2	107.8	103.4	87.3	78.6
Brombenzol	$C_6 H_5 Br$	157	156.0	140.2	126.2	114.5	106.4	100.2	95.9	85.3	78.7
Isoamylbromid	$C_5 H_{11} Br$	151	118.6	113.6	106.2	101.0	96.1	91.6	88.0	75.1	67.8
Diäthylanilin	$C_{10} H_{15} N$	149	213.5	135.0	126.1	119.2	115.0	111.1	107.8	96.8	90.8
Chinolin	$C_9 H_7 N$	129	238.0	152.0	140.8	131.6	125.4	120.0	116.1	101.5	93.2
Nitrobenzol	$C_6 H_5 No_2$	123	205.0	136.8	125.9	118.0	112.0	106.9	102.5	88.8	83.8
Xylidin	$C_8 H_{11} N$	121	211.5	144.1	130.0	118.5	110.0	103.9	99.2	85.7	80.7
Pikolin	$C_6 H_7 N$	93	126.2	124.3	111.0	102.0	94.7	88.8	84.2	68.9	59.6
Anilin	$C_6 H_7 N$	93	182.0	126.6	116.5	109.3	103.7	99.0	94.8	81.1	73.8
Piperidin	$C_5 H_{11} N$	85	106.0	112.1	102.5	96.8	92.4	88.8	86.0	75.6	67.7
Pyridin	$C_5 H_5 N$	79	114.5	119.7	107.2	99.1	93.0	88.2	84.2	72.3	66.5
Phenylsenföl	$C_7 H_5 NS$	135	218.5	152.4	138.0	127.3	119.1	112.3	106.9	91.9	83.6
Allylsenföl	$C_4 H_5 NS$	99	148.2	133.6	116.8	106.7	99.8	94.4	90.4	76.0	67.0

Stellt sich nun heraus, dass für gleiche Zusammensetzungsdifferenzen gleiche Differenzen der Siedetemperaturabnahmen oder der Sp. R. in der That auftreten, wie ich solches in meiner letzten Abhandlung gefunden zu haben glaubte, so würde damit ein direktes Maass für die Volumveränderung eines Moleküls bei Ein- oder Austritt eines gleichen Atoms oder Atomkomplexes gegeben sein.

Natürlich kann es sich bei der Prüfung besagter Regeln nur darum handeln, Körper analoger Zusammensetzung mit einander zu vergleichen. An allen Körpern, die zufällig den gleichen Siedepunkt haben oder zufällig die gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigen, die Richtigkeit der Regel prüfen zu wollen, hiesse in die alten Schröderschen Fehler verfallen, nicht Zusammengehöriges mit dem gleichen Maasse zu messen. Aber auch für offenbar Zusammengehöriges stimmt die von mir gegebene Regel nicht immer. Ich bin keinen Augenblick zweifelhaft, den Grund davon in meinen fehlerhaften Beobachtungen zu suchen. Wie ich schon betonte, war es nach der ganzen Anlage meiner Arbeit nur möglich, Näherungswerthe zu geben und nur solche zu sein, erheben meine Zahlen Anspruch. Es darf deshalb auch ein einmaliges, erhebliches Abweichen von dem als richtig Erkannten noch nicht als die allgemeine Gültigkeit hindernd angesehen werden.

Betrachte ich die von mir untersuchten Körper auf obbemeldete Regel hin, so findet sich, dass im Durchschnitt einer Zusammensetzungsdifferenz von CH_2

eine Remissionsdifferenz von 0.01
eine Siedetemperaturabnahme von 7.6° C.

für den Druck 0 mm in der That entspricht. Und zwar findet sich das im Ganzen für 17 Fälle bestätigt, in 3 Fällen jedoch nicht bestätigt.

Zweifelsohne ist der Druck 760 mm, den als Normaldruck anzusehen man sich gewöhnt hat, ein ziemlich willkürlich gewählter. Ebenso willkürlich muss es deshalb erscheinen, gerade bei diesem Druck die Siedetemperatur verschiedener Körper vergleichen zu wollen. Wenn dieser Satz im Allgemeinen als berechtigt angesehen werden darf, so ist auch der Einwurf begründet, warum, wenn diese 760 mm willkürlich gewählt sind, warum soll gerade beim Sinken des Druckes um diese beliebige Grösse sich eine Regelmässigkeit in der Abnahme der Siedetemperatur zeigen, warum nicht ebenso für jede andere Druckabnahme. Ja, die Behauptung ist durchaus einleuchtend, wenn solche Regelmässigkeiten in der That stattfinden, so ist eo ipso anzunehmen, dass dieselben in der ganzen Ausdehnung der Siedeerscheinung zum Ausdruck gelangen und nicht allein für den Druck 0 mm.

Ich gestehe, dass ich darauf eine Entgegnung nicht habe, denn bei einem Vergleich der Sp. R., bei den verschiedenen Druckhöhen

findet sich eine der obgemeldeten entsprechende Regelmässigkeit nicht oder doch nicht mit gleicher Deutlichkeit ausgedrückt. Ich kann deshalb nicht umhin, den den Einfluss eines CH_2 auf die Sp. R. und die Siedetemperatur ausdrückenden Zahlen 0,01 und 7,6° C. vorläufig nur eine untergeordnete Bedeutung beizulegen. Weitere Experimentaluntersuchungen müssen hier aufklären. Voll und ganz glaube ich dagegen aufrecht erhalten zu sollen die Regel:

> Sp. R. wie auch Siedetemperaturabnahme sind der Aenderung des Sdp. proportional.

Wenn sich in der That, wie ich als möglich zeigte, ergiebt, dass gleichen Zusammensetzungsdifferenzen gleiche Differenzen der Siedetemperaturabnahme entsprechen, so geht schon daraus hervor, dass auch beim Druck 0 mm die gleichen Unregelmässigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen sich wiederfinden werden, wie beim gewöhnlichen Luftdruck, und das ist, wie auch leicht erklärlich, in der That der Fall. Denn selbst beim Druck 0 mm ist, wie ich noch zeigen werde, das Sieden keineswegs als eine einfache Erscheinung zu betrachten, vielmehr ist auch hier noch eine Mehrzahl von Kräften, die sich dem Sieden widersetzen, zu überwinden. Ich lasse in folgender Tabelle die von mir gefundenen Sdp. der verschiedenen Körper für die verschiedenen Drucke erfolgen:

Name	Siede-punkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Aethylalkohol	78.3	− 4.5	+ 1.5	+ 6.5	+ 9.5	+ 12.4	+ 14.4	+ 23.5	+ 29.0
Propylalkohol	96.6	6.0	11.8	16.3	20.6	24.6	27.8	39.7	47.3
Isobutylalkohol	106.4	7.6	17.9	26.4	33.5	38.0	42.0	52.2	56.0
Isoamylalkohol	129.7	23.3	33.4	41.2	47.4	51.8	55.5	66.0	71.5
Octylalkohol	178.5	66.6	71.2	75.4	79.0	82.3	84.6	94.4	102.9
Bromoform	150.5	25.7	34.2	40.9	45.8	49.9	54.3	66.0	73.4
Amylbromid	118.6	5.0	12.4	17.6	22.4	27.0	30.6	43.5	50.8
Ameisensäure	100.6	11.3	13.8	15.8	17.9	19.9	22.0	30.7	37.7
Propionsäure	139.4	34.7	41.1	46.5	51.6	55.4	59.0	71.6	77.2
Buttersäure	161.5	49.0	57.3	63.4	68.7	73.0	76.9	90.3	97.1
Isobuttersäure	152.0	39.9	49.3	55.8	60.9	65.4	69.7	82.4	88.3
Isovaleriansäure	173.7	53.6	63.1	70.9	78.5	83.6	88.4	100.7	105.3
Essigsäureanhydrid	136.4	26.8	34.2	39.9	44.5	49.2	52.4	66.4	75.3
Propionsäureanhydrid	167.0	42.0	52.0	59.0	65.1	70.4	75.1	86.7	93.2
Propylacetat	100.8	− 13.2	− 2.4	+ 5.6	11.8	16.2	21.2	33.8	39.1
Isobutylacetat	112.0	5.4	12.7	18.8	23.3	26.9	30.4	42.5	49.7

Name	Siede-punkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Isobutylisobutyrat	147.5	24.4	34.4	42.2	47.7	52.4	56.4	70.5	77.0
Isoamylisovalerat	194.0	43.5	58.9	71.0	80.2	86.6	91.0	102.8	110.9
Aethyloxalat	185.3	59.1	73.6	83.9	91.6	96.5	100.8	113.2	118.6
Isobutylbenzoat	237.0	83.6	97.9	109.5	117.7	124.4	129.7	146.0	153.6
Isoamylbenzoat	262.0	105.4	115.5	124.8	131.6	138.4	144.8	165.8	174.7
Phenetol	172.0	48.3	55.2	61.2	65.9	70.0	73.6	87.7	96.2
Aethylsalicylat	231.5	80.0	94.0	104.8	113.0	119.0	124.1	139.1	145.7
Acetessigäther	181.0	39.9	54.3	65.9	75.0	80.5	84.2	95.1	99.5
Oenanthol	155.0	31.7	39.6	45.5	50.5	54.4	57.8	69.7	76.9
Benzaldehyd	180.0	46.6	57.3	64.3	69.4	73.4	77.1	88.3	94.8
Cuminol	232.0	74.5	92.1	103.5	112.3	117.9	122.5	137.8	145.9
Bromal	174.0	40.6	53.4	62.3	68.7	74.1	77.7	92.4	103.9
Diäthylacetal	102.2	3.5	8.5	12.6	16.5	20.2	23.0	32.8	40.5
Methylpropylketon	88.9	2.1	7.6	11.9	14.8	17.9	20.9	32.1	38.4
Mesityloxyd	130.0	7.3	18.5	26.5	32.8	37.9	42.5	55.0	61.5
Aethylenbromid	129.0	9.7	19.0	26.0	31.4	36.1	39.3	51.6	58.2
Dichlorhydrin	182.0	56.6	64.2	68.8	74.6	79.1	83.2	95.1	104.0

Name	Siedepunkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Allylsenföl	148.2	14.6	31.4	41.5	48.4	53.8	57.8	72.2	81.2
Phenylsenföl	218.5	66.1	80.5	91.2	99.4	106.2	111.6	126.6	134.9
Benzol	79.8	— 3.3	— 0.6	+ 1.3	3.3	5.1	6.4	13.8	20.1
Toluol	111.0	— 2.2	+ 4.5	10.0	15.0	19.3	22.7	34.5	42.4
Benzylchlorid	179.0	48.3	58.7	66.1	71.3	76.1	80.5	94.2	102.8
Chlorbenzol	129.0	6.8	18.1	26.2	32.6	37.2	41.0	52.3	59.0
Brombenzol	156.0	15.8	29.8	41.5	49.6	55.8	60.1	70.7	77.3
Nitrobenzol	205.0	68.2	79.1	87.0	93.0	98.1	102.5	116.2	121.2
Parachlortoluol	161.5	28.1	40.3	48.9	54.2	59.6	63.7	77.7	84.9
Bromtoluol	183.0	44.4	55.4	63.4	69.8	75.2	79.6	95.7	104.4
Anilin	182.0	55.4	65.5	72.7	78.3	83.0	87.2	100.9	108.2
Diäthylanilin	213.5	78.5	87.4	94.3	98.5	102.4	105.7	116.1	122.7
Xylidin	211.5	67.1	81.5	93.0	101.5	107.6	111.3	125.8	130.8
Piperidin	106.0	— 6.1	+ 3.5	9.2	13.6	17.2	20.0	30.4	38.3
Pyridin	114.5	— 5.2	+ 7.3	15.4	21.5	26.3	30.3	42.2	48.0
Picolin	126.2	1.9	15.2	24.4	31.5	37.4	42.0	57.3	66.6
Chinolin	238.0	86.0	97.2	106.4	112.6	118.0	121.9	136.5	144.8

Wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, bestätigen die Zahlen meine oben ausgesprochene Ansicht vollkommen. Es finden sich wohl gewisse Regelmässigkeiten, aber keine einfachen, in die Augen springenden, vielmehr zeigen diese Zahlen auf das Deutlichste, dass, da nur die eine der den Sdp. bedingenden Grössen, und zwar die einfachste von allen, den Luftdruck fortgenommen, die ganze Komplizirtheit der Siedeerscheinung auch noch im Sdp. bei 0 mm Druck sich wiederspiegelt. In einzelnen Fällen tritt auch die vorher erwähnte Proportionalität der Siedetemperaturabnahme zur Siedepunktsänderung bei 760 mm recht deutlich zu Tage. So ganz besonders, wenige Beispiele für viele, in den Differenzen der Siedepunkte für Isobuttersäure und Isovaleriansäure; Propionsäure und Buttersäure; Isobutylalkohol und Isoamylalkohol. Es betragen die entsprechenden Differenzen

beim Druck 760 mm	beim Druck 0 mm
21.7°	13.7°
22.1° >0.4	14.3° >0.6
23.3° >1.2	15.7° >1.4

Auf ein Anderes möchte ich noch besonders aufmerksam machen, nämlich, dass die Differenzen der Siedepunkte, und zwar nicht nur für Körper homologer Reihen bei niederem Drucke geringer sind, als bei gewöhnlichem Luftdruck. Die Regel also, nach der Flüssigkeitsgemenge im Vacuum destillirt, sich leichter trennen lassen, als unter gewöhnlichem Luftdruck, wenn sie, was mir augenblicklich nicht gegenwärtig, thatsächlich richtig ihren Grund nicht finden kann in einem Weiterauseinanderliegen der Sdp. [1])

Vor Allem aber lehren diese Zahlen auf's Deutlichste, und das möchte ich hier gleichfalls betonen, dass man der Lösung der Frage nach dem Zusammenhange von Konstitution und Siedetemperatur auch beim Beobachten dieser Erscheinung im luftleeren Raume nur um ein Geringes näher gerückt ist.

Cannes, Pension Mauvarre, im Mai 1884.

---

[1]) Bereits Winkelmann ist durch Ueberlegungen rein theoretischer Natur, für homologe Reihen wenigstens, zu dem gleichen Resultat gekommen. Wiedemann, Annalen Bd. I, S. 430.

309. Georg W. A. Kahlbaum: Siedepunkt und Kochpunkt. (Dritte Abhandlung: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Für jeden Körper und jeden Druck kann ich offenbar folgende Siedegleichung aufstellen:

$$S = C + A + D + O + H + Z.$$

In dieser Gleichung ist

C = Cohäsion,
A = Adhäsion,
D = Luft- und Dampfdruck,
O = Oberflächenwirkung,
H = Höhendruck der Flüssigkeit auf sich selbst,
Z = Cohäsionszunahme durch D, O und H.

In jedem Falle wird das Sieden erst eintreten, wenn die der Flüssigkeit zugeführte Wärme den Werth von S übertrifft [1]).

Beim Druck 0 mm wird nun D = 0 werden, soweit es sich um den Luftdruck handelt. Ob der Dampfdruck gleichfalls = 0 zu setzen, ist eine andere, vielleicht zu verneinende Frage, aber ausser dem durch die Aufhebung des Druckes gleichfalls modificirten Z sind noch C, A, O und H zu überwinden. Wenn nun wohl H und Z als wenig bedeutend vernachlässigt werden dürfen, so ist in allen Fällen C, A und O noch in Rechnung zu ziehen, drei an sich schon in ihrer Wirksamkeit complicirte und kaum gemessene Kräfte, deren Vorhandensein auch beim Druck 0 mm der erste Blick auf die Vacuumkammer eines jeden Barometers lehrt. Diese Kräfte bedingen den Siedepunkt bei 0 mm.

Ich will mich an dieser Stelle mit den Kräften A und O auch nicht weiter befassen, wiederum auf den Abdruck der ausführlichen Arbeit verweisend, und nur bemerken, dass in meinem besonderen Fall auch noch O, dessen Kraft leicht unterschätzt wird, vernachlässigt werden kann. Ueber A stehen mir bislang eigene Untersuchungen nicht zur Verfügung. Die bisherigen Resultate anderer Forscher lassen sich in den Satz zusammenfassen:

> Die Adhäsion, deren Grösse mit dem Material des Siedegefässes wechselt, beeinflusst die Siedetemperatur.

Wie aber und in welchem Grade sich die Beeinflussung geltend macht, ist bisher nicht ermittelt. Es ist daher auch die Grösse A in meiner Siedegleichung vorläufig unbekannt.

Es bliebe demnach von allen hierher gehörigen Kräften nur noch C = die Cohäsion als letzte Grösse in Bezug auf ihren Einfluss zu

[1]) Vgl. auch Pless, Wien Sitz.-Ber. Bd. 54, Abth. 2, S. 75.

betrachten. Mit dem Studium dieser, soweit sie beim Siedephänomen in Betracht kommt, haben sich eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt und mit Ausnahme von Dufour haben ihr Alle eine bedeutende Wichtigkeit zugeschrieben. Des Mehrfachen findet man in den Einleitungen zu den betreffenden Studien Sätze, wie: »Man ist ziemlich allgemein der Ansicht, dass die Cohäsion der Flüssigkeiten nur eine fast bedeutungslose Kraft sei.« [1]) Und in allen Fällen wird dann durch reichliche und gut gewählte Beispiele das Gegentheil dieser Annahme bewiesen, und doch kann man obigen 1848 von Donny ausgesprochenen Satz noch heut als geltend ansehen. Um auch meinerseits ein wenig dazu beizutragen, der Cohäsion zu etwas grösserem Ansehen zu verhelfen, will ich mich mit ihren Wirkungen etwas näher beschäftigen.

Faraday [2]) sagt: »Es giebt ausser der Schwere noch eine andere Kraft, die hinreichend scheint, bis zu einem gewissen Grade die Dampfspannung zu überwältigen und die folglich Dämpfe von geringerer Spannung verdichten wird, selbst wenn die Schwerkraft nicht wirkte: Ich meine die Cohäsion.« Er theilt dann als Beleg das so bekannt gewordene Beispiel mit, dass Campher, der sich in dem einen Ende eines ausgepumpten, an beiden Enden geschlossenen Glasrohres befindet, in dem Rohr verdampfe, der Dampf aber, wenn das andere Ende des Rohres auch nur um ein sehr Geringes abgekühlt werde, an einem dort befindlichen Campherkrystall sich wieder abscheide, jedoch nur an dem Krystall, nicht aber an den Glaswänden, und dass der Krystall so lange wachse, als der Versuch dauere. »Man sieht daraus,« sagt er richtig, »dass der im erkalteten Theile befindliche Krystall das Vermögen besitzt, Campherdampf in seiner Spannung bis unter den Punkt zu bringen, bei dem er in Berührung mit Glas oder im Freien unverändert geblieben sein würde. Denn die dauernde Vergrösserung des Campherkrystalles kann nur dadurch ihre Erklärung finden, dass dieser auf die Dampftheilchen eine grössere Anziehung ausübt als die Glaswände, und als Grund dieser Anziehung ist eine Kraft anzusehen, nämlich die Cohäsion.«

Durch dieses Experiment hat Faraday allerdings direct nachgewiesen, dass unter gewissen Umständen die Cohäsion kräftiger sein kann als die Tension. So interessant und zu weiteren Studien lockend diese Thatsache auch erscheinen musste, so ist meines Wissens auf sie stützend doch nicht weiter gearbeitet worden.

Wiederum muss ich an dieser Stelle des beschränkten Raumes wegen darauf verzichten, auf die früheren Arbeiten anderer Forscher,

---

[1]) Donny, Poggend. Annal. Bd. 67, S. 563.

[2]) Faraday, Annal. of Philos. New Ser. Vol. IX, p. 196.

die sich mit dem Einfluss der Cohäsion auf das Siedephänomen besonders beschäftigen, einzugehen. Nur noch einen anderen, wenn auch gleichfalls bekannteren Versuch Faraday's, der für mich von Wichtigkeit ist, möchte ich erwähnen.

Faraday[1]) hat folgendes Experiment angestellt: Mit grösster Vorsicht füllte er mittelst einer bis auf den Boden reichenden Trichterröhre Quecksilber in eine Flasche und gab dabei wohl Acht, dass auch nicht ein »Molekül« an den Wänden hängen blieb. Dann verschloss er die Flasche mit einem Kork, an dessen unterem Ende ein Stück Blattgold befestigt war. Nachdem die Flasche sechs Wochen hindurch an einem dunklen und kühlen[2]) Orte aufbewahrt worden war, zeigten sich die Glaswände der Flasche unverändert, das Blattgold jedoch war von einer Quecksilberschicht versilbert.

Aus den von mir früher mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die Kräfte, die sich der Wandlung des einen in den anderen Aggregatzustand entgegenstellen, auch nach Fortnahme des Druckes nicht ganz geringe sind. Aus der oben angeführten Siedegleichung geht aber hervor, dass, wenn ich die anderen Grössen als geringfügige vernachlässige, und in meinem Falle ist das in der That erlaubt, noch immer die Cohäsion als sich dem Aggregatzustandswechsel widersetzend übrig bleibt. Es wird also auch im Wesentlichen diese Kraft sein, die die Höhe dieses Widerstandes bedingt. Und dennoch lehrt uns der Versuch Faraday's dass auch Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und wie bekannt, grosser Cohäsion selbst unter gewöhnlichem Drucke tief unter ihrem Siedepunkte verdampfen.

Es wird also ein Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur nur von solchen Stellen möglich sein, an welchen die Cohäsion, um kurz zu sein, nicht stark genug ist, das Verdampfungsbestreben der Flüssigkeit zu überwinden. Das kann aber nach Lage der Sache nur an der Oberfläche sein, da nur an dieser Molekel denkbar, die nicht nach allen Richtungen mit gleicher Stärke angezogen werden. Es wird also das Verdampfen von der Oberfläche aus und nicht aus dem Innern der Körper stattfinden müssen.

Es ist bekannt, dass gewisse Eigenschaften der Oberfläche auf eine stärkere Molekularattraction ihrer Theilchen schliessen lassen, als sie sonst in den Flüssigkeitstheilchen herrscht, und man könnte daraus schliessen, dass diese stärkere Attraction das Verdampfen besonders verhindern sollte. Dem ist aber nicht so. Denn nach den Gesetzen der Molekularbewegung wird stets einer gesteigerten Anziehung auch

---

[1]) Quart. Journ. Sc. Vol. 10, p. 354.

[2]) Aus Poggend. Annal. Bd. 9, S. 6 geht hervor, dass die Temperatur $\pm 20^0$ C. betrug.

eine gesteigerte Abstossung entsprechen. Es wird das Verhältnis dieser beiden Kräfte zu einander in nichts verändert werden, also auch die Clausius'sche Hypothese der Verdampfung völlig in Geltung bleiben, nach der das Verdampfen so erklärt wird, dass ein Molekel, einmal aus der Anziehungssphäre seiner Nachbarn entschlüpft, sich immer weiter entfernen wird, bis es, an eine undurchdringliche Wand stossend, zurückgeworfen und dabei nur in seltenen Fällen wieder in die einmal verlassene Anziehungssphäre zurückgelangen wird.

Dieses Bestreben jeder Flüssigkeit zu verdampfen wird natürlich durch Druckverminderung gesteigert werden, so dass die Barometerleere sich mit Flüssigkeitsdämpfen im Maximum ihrer Spannkraft wird füllen können, ohne dass die Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen aufgehoben ist[1]). Diese Dämpfe werden dann ebenso zweifelsohne ihre Spannkraft mit der Temperatur ändern müssen. Es folgt daraus, dass die Beobachtung durch Dampfdruck wechselnder barometrischer Quecksilberhöhen in der That Nichts weiter zeigt, als die Spannkräfte bezüglicher Flüssigkeitsdämpfe bei bekannter Temperatur.

Nach allgemein gültiger Erklärung wird aber der Siedepunkt als diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher die Dämpfe einer Flüssigkeit einer Quecksilbersäule von bekannter Höhe das Gleichgewicht halten. Diese Definition ist falsch, denn offenbar gehört zum Begriff »Sieden« auch der Wechsel des Aggregatszustandes, d. h. also die Lösung der Cohäsion für alle Flüssigkeitstheilchen. Aus Obengesagtem aber erhellt, dass bei gemindertem Druck nur von der Oberfläche abgegebene Molekel genügen, Maximalspannkräfte zu erzielen, und zwar bei Temperaturen, bei denen die Gesammtcohäsion noch keineswegs gelöst ist. Es ist daher nicht statthaft, wie gebräuchlich abzuleiten, weil z. B. Propionsäuredampf bei 11.9° C. eine Tension von 6.2 mm zeige, sei der Siedepunkt der Propionsäure bei 6.2 mm Druck = 11.9° C.[2]) Diese Ansicht wird bei einem Vergleich meiner Versuche mit von anderen Forschern angestellten völlig bestätigt, ich wähle dazu die Versuche von Landolt[3]). Folgende Tabelle möge den Vergleich erleichtern:

---

[1]) Clausius definirt diesen Zustand als Gleichgewichtszustand, bei welchem so viele Moleküle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Moleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen und von ihr festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Pogg. Ann. Bd. 100, p. 362.

[2]) Vergl. z. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie S. 47.

[3]) Die Zahlen unter L. sind von mir aus den von Landolt (Ann. Chem. Pharm., Suppl.-Bd. 6, p. 156, 163, 165, und 168 als endgültig angegebene durch Interpolation gewonnen worden.

Druck in mm	Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure		Isovaleriansäure	
	L.	K.	L.	K.	L.	K.	L.	K.
0		11.3		34.7		49.0		53.6
5		13.8	18.0	41.1	9.0	57.3	12.6	63.1
10		15.8	24.1	46.5	28.9	63.4!	34.7	70.9!
15		17.9	34.0	51.6	40.8	68.7	46.8	78.5
20	11.6	19.9!	41.1	55.4!	49.3	73.0	56.0	83.6
25	15.7	22.0	46.5	59.0	55.8	76.9	63.2	88.4
30	19.2	23.7	51.0	62.8	61.3	80.5	69.1	91.6
35	22.1	25.6	55.0	65.7	66.5	83.2	73.9	94.9
40	24.7	27.3	58.3	68.0	70.0	85.9	78.2	97.0
45	27.2	29.1	61.4	70.0	73.5	87.8	82.0	99.8
50	29.3	30.7	64.2	71.6	76.7	90.3	85.9	100.7
55	31.2	32.2	66.7	73.2	79.5	91.7	88.5	102.2
60	33.0	33.7	68.8	74.3	82.2	92.9	91.3	103.2
65	34.8	35.1	70.9	75.4	84.7	94.4	94.8	104.3
70	36.4	36.2	72.7	76.4	86.9	95.9	96.2	105.2
75	37.9	37.7	74.4	77.2	88.5	97.1	98.4	106.1
80	39.4	38.3	76.2	78.2	91.0	97.9	100.6	106.9
85	40.7	39.2	77.9	78.9	93.8	98.7	102.5	107.5
90	42.0	40.2	79.4	79.7	94.6	99.9	104.3	107.9
95	43.2	41.1	80.8	80.2	96.2	101.0	106.1	108.5
100	44.4	42.0	82.2	80.8	97.8	102.1	107.7	109.1

Die Ausrufungszeichen (!) hinter den Zahlen geben an, bis wohin die direkten Beobachtungen reichen.

In dieser Zusammenstellung zeigt L. die von Landolt, K. die von mir erhaltenen Werthe für die gleichen Druckhöhen.

Die Zahlen zeigen auch innerhalb der Beobachtungsgrenzen so bedeutende Unterschiede, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass in beiden Fällen durchaus Verschiedenes beobachtet worden ist

von Landolt: die Tension,
von mir: der Siedepunkt,

und dass es keineswegs gestattet, aus der einen die andere Grösse direkt abzuleiten, also auch, dass meine Behauptung, die angeführte Definition vom Siedepunkt sei falsch, berechtigt ist.

Eine weitere Frage wäre, ist die von mir gegebene Erklärung dieser Erscheinung berechtigt oder ist sie es nicht. Ich habe als wesentlichsten Grund derselben angegeben

die Cohäsion,

habe darauf hingewiesen[1]), dass in verschiedenen Fällen diese Kraft grösser gefunden ist, als man im Allgemeinen anzunehmen gewohnt und geneigt ist, habe ferner dann erwähnt, dass ein Verdampfen schon bei gewöhnlichem Luftdruck und mittlerer Temperatur auch für sehr hoch siedende cohäsionskräftige Flüssigkeiten stattfindet und gezeigt, dass dieses Verdampfen nur an der Oberfläche stattfinden kann. Meine Ansicht wird aber auch durch die Bewegung der Zahlen, wie sie die Tabelle zeigt, unterstützt. Während z. B. beim Druck 90 mm die Valeriansäure die Temperaturen 107.7 L. und 109.1 K. zeigt, also nur eine Differenz von 1.4°, so beträgt diese Differenz bei 50 mm Druck bereits 15.0° und bei 10 mm 37.1°. Es zeigt sich also, dass da mit dem Druck die Temperaturen sinken, bei niederen Temperaturen die Differenzen sehr viel bedeutender sind als bei höheren, wie das auch der Fall sein muss, denn je höher die Temperatur, um so eher wird ein Verdampfen auch im Innern der Flüssigkeit stattfinden, so dass ein Unterschied für Temperaturen nahe dem Siedepunkte gar nicht mehr stattfinden wird.

Früher habe ich gezeigt, dass die Cohäsion sich auch im Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck deutlich ausprägt und dass ihre Kraft um so grösser angenommen werden muss, je höher der Siedepunkt einer Verbindung; ist das richtig, so wird für Körper mit niederen Siedepunkten, also geringer Cohäsion, auch die Differenz zwischen Siedepunkt und, soll ich sagen, »Tensionstemperatur« geringer sein als für solche mit höherem Siedepunkt, und auch das bestätigt sich.

[1]) Es ist in diesem kurzen Auszug der umfangreichen Abhandlung mir nicht möglich gewesen, in allen Fällen so deutlich zu sein, als es wohl wünschenswerth; ich muss deshalb wiederholt auf diese verweisen.

Die Zahlen geben als Differenzen für 20 mm Druck und für die Säuren

	C_1	C_3	C_4	C_5
Differenz =	7.7°	14.5°	24.1°	28.0°.

Nichts scheint mir also der Annahme zu widersprechen, dass in der That der Grund der Verschiedenheit der Beobachtung zweier bezüglichen Reihen in der Wirksamkeit der Cohäsion zu suchen sei und somit dieser Kraft in der That eine viel höhere Bedeutung beizulegen sei, als bisher gebräuchlich, denn es ist noch wohl zu bedenken, dass in meinen Versuchen dadurch, dass die Flüssigkeit beständig bewegt wurde und Luftbläschen dieselbe durchstrichen, der Dampfbildung nach Möglichkeit Vorschub geleistet wurde, und da das Sieden im Metallgefäss stattfand, dazu die Regulirung der Flamme auf's Genaueste möglich, die von mir gefundenen Zahlen gewiss nicht als zu hohe angesehen werden können.

Schon früher ist, wenn auch nur nebensächlich, darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Art der Dampfentwickelung im Vacuum eines Barometers doch durchaus etwas Anderes sei als das gewöhnliche Sieden, und zwar hat John Dalton meines Wissens zuerst darauf aufmerksam gemacht. In seiner Abhandlung »Ueber Schwefeläther« sagt er, dass der Siedepunkt d. h. der Punkt der Temperatur, in welchem der Dampf die Kraft erreicht hat, dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten, ein anderer ist, ob man den Körper siede oder ob man ihn in der Barometerleere einer Temperatur aussetzt, bei welcher sein Dampf eine Quecksilbersäule von 760 mm trägt[1]).

Ebenso hat James Forbes, der Höhenmessungen anstellte, dabei gefunden, dass seine Zahlen mit denen Dalton's nicht übereinstimmten. Er sagt[2]): »Etwas Anderes ist es, die Elasticität von Dampf mit grösster Dichte zu bestimmen, welchen Wasser von einer bestimmten Temperatur geben kann, etwas Anderes, zu bestimmen, unter welchem Luftdruck Wasser Dampf von einer bestimmten Temperatur geben wird.«

Es sind dieses meines Wissens die beiden einzigen Fälle, in denen auf die von mir nachgewiesene Verschiedenheit aufmerksam gemacht worden ist, und es ist besonders wohl dem Umstand, dass bei einer ganzen Reihe von Beobachtungen, bei denen es sich in der That um Feststellung des Siedepunktes selbst handelte, ich meine Höhenmessungen mittelst des Siedepunktes mit denen aus der Tension des Wasserdampfes erhaltenen Zahlen gut übereinstimmten, zu danken, dass auf

---

[1]) Schweigger, Journ. Bd. 28, p. 370.
[2]) Edinb. Roy. Soc. Trans. Vol. 15, p. 413.

diesen eigentlich auf der Hand liegenden Unterschied nicht näher eingegangen ist. Nach meiner Auffassung ist, wie gezeigt, diese Uebereinstimmung für höhere Temperaturen durchaus erklärlich, jedoch neben diesem ist noch ein anderer sehr wesentlicher Grund anzuführen.

Von fast allen Beobachtern ist mit kaum nennenswerthen Ausnahmen stets die Tension des Dampfes in derselben Weise beobachtet worden, und nur Regnault ist zu nennen als derjenige, der beide Methoden, die statische und die dynamische, wie er sie nennt, neben einander angewendet hat. Dieser giebt an, dass die Resultate, die er mit beiden Methoden erzielte, identisch seien[1]): 1) wenn die Flüssigkeit vollkommen homogen ist und 2) wenn die Flüssigkeit keine grosse Molekularcohäsion darbietet.

Hierzu macht Regnault nachfolgende Bemerkungen: »Dem ist aber nicht so (d. h. die Resultate sind nicht identisch), wenn die Flüssigkeit unrein ist. Die Gegenwart der kleinsten Menge eines fremden flüchtigen Körpers äussert sich dann sogleich durch Nichtsuperposition der beiden graphischen Curven, die den zwei Methoden angehören«[2]). Leider ist es aus den von Regnault angeführten Zahlen nicht zu ersehen, wo und bei welchen Körpern er die eine oder die andere Methode angewendet hat, so dass mir ein eigenes Urtheil über die Richtigkeit der Behauptung abgeht. Vor Allem aber ist nicht ersichtlich, welche Theile der Curve Regnault mit einander verglichen, und aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass allerdings für Drucke von etwa 100 mm an die Curven identisch sein werden. Gar nicht einzusehen ist aber, warum die kleinste Menge eines fremden flüchtigen Körpers so eigenthümlich wirken soll, und ob denn wirklich Citronenöl und Terpentinöl, die Regnault untersuchte, als solche reinen Körper angesehen werden dürfen. Zu dem zweiten Satz fügt er bei: »Im entgegengesetzten Fall (also wenn die Flüssigkeit eine grosse Molekularcohäsion darbietet) siedet die Flüssigkeit intermittirend unter heftigem Stossen, und die Bestimmungen durch die dynamische Methode werden sehr unsicher«. Er sagt dann weiter: »Die meisten der durch den Druck zu verdichtenden Gase geben Flüssigkeiten, welche eine grosse Molekularcohäsion besitzen . . . . Man kann ihre Spannkräfte nicht durch die statische Methode mit Sicherheit bestimmen«. Aus No. 2 geht aber hervor, dass auch die dynamische Methode für sie nicht anwendbar ist, also können die von Regnault für diese bestimmten Werthe nicht als maassgebend angesehen werden. Ich glaube also, die Identitätserklärung nicht gar zu schwer nehmen zu sollen, umsomehr, als wegen der niedrigen Siedepunkte einzelne der

[1]) Compt. rend. 50, 1063.

[2]) Poggend. Ann. 111, 404.

von Regnault untersuchten Flüssigkeiten ein Beobachten der Siedepunkte bei niederem Druck mit der dynamischen Methode nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet.

In Vorstehendem glaube ich in der That den Beweis beigebracht zu haben, dass das, was wir gewöhnt sind Siedepunkt zu nennen, nicht durch die landläufige Definition erklärt wird. Es bleibt nur noch der Beweis zu liefern, dass die von mir beobachteten Punkte, die ich einmal

Kochpunkte [1])

nennen will, auch in gleichem Maasse feste Punkte sind, wie die gewöhnlich so genannten Siedepunkte. Denn man könnte meinen, dass man es hier eher mit einer Variablen als einer Constanten zu thun habe. Ich werde zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Auf meine Bitte war Hr. Dr. H. Bentnagel so liebenswürdig, einige Versuche anzustellen. Ohne besondere Vorsichtsmaassregeln kochte er im Glaskolben, durch den ein schwacher Luftstrom geleitet wurde, Ameisen-, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure bei vermindertem Druck und fand dann untenstehende Kochpunkte. Ich gebe in dieser kleinen Tabelle noch gleichzeitig die von Landolt und von mir gefundenen Zahlen und ihre Differenzen.

Ameisensäure						Propionsäure					
Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.	Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.
22	26°	13.2°	20.3°	12.8°	5.7°	22	58°	42.9°	57.1°	15.1°	0.9°

Buttersäure						Isovaleriansäure					
Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.	Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.
22	77°	51.9°	74.8°	25.1°	2.2°	22	88°	59.4°	85.8°	28.6°	2.2°
14	71°	38.4°	67.9°	32.6°	3.1°	16	81°	48.8°	79.6°	42.2°	1.4°

[1]) Ich bilde mir durchaus nicht ein, dass man von heute an beginnen wird, in der chemischen Welt statt Siedepunkt Kochpunkt zu sagen, lege auch weiter kein Gewicht darauf, denn bei 760 mm werden beide wohl identisch sein. Nur glaube ich hier unterscheiden zu müssen, wo diese beiden als gegensätzlich einander gegenüber gestellt werden sollen. Sollte übrigens der Ausdruck Kochpunkt wegen seiner bisher gültigen Identität mit Siedepunkt nicht belieben, könnte man vielleicht stattdessen »Fervescenz«, womit auch das »Kochen» gut ausgedrückt würde, sagen.

Wenn man in Betracht zieht, dass der Stand des Quecksilbers in dem ohne besondere Vorsicht construirten Manometer einfach durch Anlage eines Millimeterstabes abgelesen wurde und die Temperaturen aus den Angaben eines gewöhnlichen Thermometers resultiren und nicht korrigirt sind, so wird *man ohne* Weiteres zugeben müssen, dass vielleicht mit Ausnahme des für Ameisensäure gefundenen Werthes das Uebereinstimmen der Angaben des Dr. Beutnagel mit den *meinen* ein sehr gutes ist und für die Constanz des Kochpunktes beweisend[1]). Damit ist aber ein neuer Beweis für die Differenz von Kochpunkt und Siedepunkt geliefert.

Versuche ich es nun noch, eine Definition von »Kochpunkt« zu geben, so würde ich sagen: »Ich nenne Kochpunkt diejenige Temperatur des Dampfes einer bewegten Flüssigkeit, bei welcher alle Moleküle derselben ohne Aenderung des äusseren Druckes vom tropfbaren in den dehnbaren Aggregatszustand übergehen«[2]).

Verursacht die Adhäsion in der That einen nennenswerthen Einfluss auf den Kochpunkt, so müsste man, wollte man den Kochpunkt einer Flüssigkeit angeben, dazu bemerken: Aus Metall oder aus Glas. Genau, wie man heute schon zum Druck 760, zur Temperatur, Thermometer in Dampf z. B. zufügt. Eine Nothwendigkeit, die Niemanden veranlasst hat, dem Siedepunkt deshalb eine geringere Wichtigkeit zu geben. Es nimmt überhaupt die Menge gleichzeitig zu beobachtender Erscheinungen einer Constanten nichts von ihrer Wichtigkeit, nur ist es nöthig, sie alle in Rechnung zu ziehen, und es gewinnt das vergleichende Betrachten derselben dadurch allerdings nicht an Einfachheit.

Cannes, Pension Mauvarre, Mai 1884.

---

[1]) Ich will *aber nicht unterlassen*, darauf aufmerksam zu machen, dass Hr. Dr. Beutnagel alle Zahlen etwas höher fand, und er aus Glas siedete, während ich Metall benutzte.

[2]) Die Siedepunktsdefinition: »Der Siedepunkt giebt diejenige Temperatur an, bei welcher in Folge der lebendigen Kraft der Molekel die Gesammtanziehung der umliegenden Molekel und der äussere Druck überwunden wird«, die, wenn auch nicht in dieser Fassung von Clausius aus seiner Arbeit: »Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« (Poggend. Ann. Bd. 100, p. 363) herrührt, würde also als vollgültige Definition des Kochpunktes gelten können.

310. R. Knietsch: Erklärung.

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der S. 752 dieser Berichte von Hrn. Gnehm veröffentlichten Abhandlung »Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo« findet sich folgender Schlusssatz:

»Vorstehende Arbeiten wurden auf meine Veranlassung in den Laboratorien der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Knietsch ausgeführt«.

Ich erblicke in dieser beiläufigen und an untergeordneter Stelle erfolgten Erwähnung meines Namens eine Schmälerung meiner Rechte, die ich an die Autorschaft der betreffenden Abhandlung zu haben glaube und erlaube mir dies, wie folgt, zu begründen.

Die Arbeiten wurden, soweit sie die Darstellung des Chlorindigos betreffen, auf Veranlassung des Hrn. Gnehm unternommen und unter steter Einsichtnahme seinerseits ausgeführt.

Meine »Mitwirkung« bei dieser Arbeit dagegen bestand darin, dass sämmtliche Verbindungen von mir selbstständig dargestellt, untersucht und analysirt worden sind und ferner darin, dass die Erweiterung, welche die Arbeit durch die Darstellung des *o*-Amidodichlorbenzaldehydes, des grünen Farbstoffes und des Dichlorchinaldins gefunden hat, aus meiner Initiative hervorgegangen ist.

Die Ueberwindung der nicht unbedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, welche sich namentlich der Auffindung einer praktischen Methode zur Darstellung des Dichlorbenzaldehydes entgegenstellten, war eine Aufgabe, die ebenfalls von mir gelöst worden ist.

Nach dieser Darlegung glaube ich gleiche Rechte bezüglich der Autorschaft zu genannter Abhandlung wie Hr. Gnehm beanspruchen zu dürfen.

Basel, Mai 1884.

---

311. A. Michaelis: Ueber Diacetonylphosphorchlorür und über diacetonylphosphinige Säure.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trägt man in eine Mischung von 1 Volumen Phosphorchlorür und 2 bis $2^1/_2$ Volumen Aceton Chloraluminium (auf 250 g PCl_3 etwa 40 g käufliches $AlCl_3$) ein, so beginnt eine sehr lebhafte Reaktion unter stürmischer Salzsäureentwickelung, so dass man den Kolben am Rückflusskühler bringen und von Zeit zu Zeit durch Aufgiessen von

kaltem Wasser kühlen muss. Zuletzt erwärmt man, bis sich kaum noch Salzsäure entwickelt, und schüttelt dann die dicke ölige Flüssigkeit wiederholt mit Petroleumäther aus. Durch Abdestilliren des letzteren aus dem Wasserbade und fraktionirte Destillation des Rückstandes erhält man eine konstant bei 235°, jedoch nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit, deren Untersuchung ergab, dass sie aus Diacetonylphosphorchlorür $(CH_3COCH_2)_2PCl$ bestand. Dasselbe ist farblos oder schwach gelb, hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und zersetzt sich mit kaltem Wasser, in dem es untersinkt, langsam, rascher beim Schütteln, mit heissem Wasser unter heftiger Reaktion. Eine Chlorbestimmung ergab: 0.8752 g Substanz lieferten 0.7100 g Chlorsilber, entsprechend 20.06 pCt. Chlor, während obige Formel 19.66 pCt. verlangt. Verdampft man die wässerige Lösung auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser leicht schneeweiss erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden			
C	36.36	36.49	36.56	—	pCt.
H	7.57	7.71	7.64	—	»
P	15.65	—	—	15.64	»

Die Verbindung verwittert an der Luft langsam, über Schwefelsäure im Vakuum schnell. Bei 100 bis 110° verliert sie 1 Molekül Wasser. (Gefunden 9.02 pCt. Gewichtsverlust, berechnet 9.09.) Neutralisirt man die wässerige Lösung mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein weisser Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes, das in überschüssigem Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}Ag_2PO_4$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.81	54.7 pCt.

Die Säure ist also zweibasisch. Das Silbersalz ist etwas in heissem Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei grösstentheils unter Schwärzung resp. Reduction von Silber.

Nach Eigenschaften, Bildung und Zusammensetzung kann die beschriebene Säure nichts anderes sein als diacetonylphosphinige Säure $(CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{(OH)_2}$ die aus dem Chlorid nach der Gleichung sich bildet:

$$(CH_3COCH_2)_2PCl + 2H_2O = (CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{(OH)_2} + HCl$$

Wahrscheinlich geht diese Umsetzung in den beide Phasen vor sich:

$$(CH_3COCH_2)_2PCl + H_2O = (CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{O} + HCl$$

$$(CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{O} + H_2O = (CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{(OH)_2},$$

d. h. die durch Wechselwirkung mit 1 Vol. Wasser gebildete Substanz ist ein Anhydrid, das, wie alle Anhydride des Phosphors, in wässeriger Lösung sich sogleich hydroxylirt. Ich habe in Gemeinschaft mit Gleichmann[1]) früher gezeigt, dass sich das Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ durch Wasser oder Alkalien in Diphenylphosphinsäure und Diphenylphosphin zersetzt, das heisst, dass das wahrscheinlich auch hier zuerst entstehende Oxyd $(C_6H_5)_2PHO$ mit Wasser sogleich in dieser Weise zerfällt. Die substituirten Phosphorchlorüre mit sauerstoffhaltigem Radikal, von denen das Diacetonylphosphorchlorür der erste Repräsentant ist, verhalten sich also charakteristisch verschieden von denen mit sauerstofffreiem Radikal. Dass die beschriebene Verbindung nicht Diacetonylphosphinsäure $(CH_3COCH_2)_2PO.OH$ ist, die in ihrer Zusammensetzung sich von der phosphinigen Säure

$$(CH_3COCH_2)_2P{<}^{H}_{(OH)_2}$$

nur um 2 Atome Wasserstoff unterscheidet, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass erstere 1 pCt. Wasserstoff weniger verlangt (6.6, gefunden 7.7 pCt.), als die aufs sorgfältigste ausgeführten Bestimmungen ergaben, und dass dann die Säure einbasisch sein müsste.

Die diacetonylphosphinige Säure ist eine leicht darstellbare, schön krystallisirende und sehr beständige Verbindung. Sie kann mit rauchender Salpetersäure auf 120° erhitzt werden, ohne dass sich wesentliche Mengen von Phosphorsäure bilden. Sie schmilzt unter Abgabe von Wasser bei 63 bis 54°. Bromwasser wird allmählich von der wässerigen Lösung entfärbt, ebenso Chamäleonlösung. Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom wird Bromaceton gebildet.

Die Säure ladet nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Untersuchungen ein. Durch Reduktion mit Natriumamalgam muss man aus derselben Derivate des Isopropylalkohols, durch Blausäure und Salzsäure solche der Oxyisobuttersäure erhalten. Ferner muss es durch die Hydroxylaminreaktion von V. Meyer möglich sein, zwei N.OH-Gruppen einzuführen.

Zum Schluss will ich noch hervorheben, dass die von Mulder[2]) beschriebene acetonphosphorige Säure $CH_3COCH_3.HPO_2$, die einbasisch ist, in naher Beziehung zu der vorhin beschriebenen Säure steht.

Diese Säure ist nämlich offenbar monacetonylphosphinige Säure

$$CH_3COCH_2.PO_2H_2 \text{ oder } CH_3COCH_2.PO{<}^{H}_{OH}.$$

Alle derartigen Säuren (z. B. die phosphenylige Säure $C_6H_5PO{<}^{H}_{OH}$,

[1]) Diese Berichte XV, 801.
[2]) Jahresb. f. Chem. 1884, 329.

die tolylphosphinige Säure $C_7H_7PO<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\}$ sind nach früheren Untersuchungen einbasisch.

Ich bin damit beschäftigt, die beschriebenen Substanzen näher zu untersuchen und auch entsprechende Derivate anderer Ketone und ketonartiger Körper darzustellen.

Aachen, den 15. Mai 1884.

312. Ad. Claus: Ueber α-Nitroanthrachinonsulfonsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte, 899, finde ich eine aus dem Laboratorium des Herrn Liebermann hervorgegangene Mittheilung: »Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Nitroanthrachinonsulfonsäure und über die Constitution der letzteren«, die mich veranlasst, mein Vorrecht auf die Bearbeitung dieses Gegenstandes geltend zu machen; und zwar sehe ich mich hierzu um so mehr genöthigt, als ich bei der Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung[1]) dieses Untersuchungsgebiet ausdrücklich für einen meiner Schüler, Herrn Strumper, vorbehalten hatte.

Aus der schon früher von mir beschriebenen α-Amidoanthrachinonsulfonsäure hat Herr Strumper die entsprechende Oxysäure, theils durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf das Natronsalz, theils durch Umsetzung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung dargestellt. Die Oxysäure, welche in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren leicht löslich, in Aether aber fast vollständig unlöslich ist, wird aus diesen Lösungen in mehr oder weniger deutlichen, mikroskopischen, gelben Kryställchen erhalten, welche nicht unzersetzt schmelzbar sind, und beim Erhitzen auf etwa 150° C., unter Ausgabe gelblicher Dämpfe, sich braun färben. Die neutralen Salze sind gelb bis rothbraun gefärbt und in Wasser löslich: das neutrale Barytsalz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen concentrirten Lösung als bräunlichgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab — das Silbersalz krystallisirt in kleinen, gelben Nädelchen — Natron- und Kalisalz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Die Säure scheint auch basische Salze zu bilden, wenigstens hat Herr Strumper ein in Wasser unlösliches, derartiges Barytsalz (mit

[1]) Diese Berichte XV, 1521.

32 pCt. Ba) erhalten. — Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Salze, sowie der Produkte, welche bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid entstehen u. s. w., ist Herr Strumper gegenwärtig noch beschäftigt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht, wie aus der entsprechenden Nitrosulfonsäure, Alizarin.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak in eingeschmolzenen Röhren: insofern sie nicht, wie die Anthrachinonsulfonsäure, nach der von Perger'schen Reaktion[1]) die Sulfongruppe gegen den Amidrest austauscht. Man erhält vielmehr, auch wenn man mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak bis über 250° C. erhitzt, kein schwefligsaures Ammoniak, sondern in der tiefdunkelroth gefärbten Lösung, aus welcher durch Zusatz von Mineralsäuren kein Niederschlag entsteht, ist eine neue Sulfonsäure enthalten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Durch übermangansaures Kali wird die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure in kochender Lösung verhältnissmässig leicht oxydirt, und zwar scheint die Oxydation eine vollständige[2]) zu sein: es entwickelt sich Kohlensäure, und in dem Rückstand ist, wenn genügend übermangansaures Kali zugegeben war, keine organische Säure mehr, sondern nur schwefelsaures und salpetersaures Kali enthalten. Ein intermediäres Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden, vielmehr bleibt, wenn weniger Permanganat, als zur vollständigen Oxydation nöthig ist, zugegeben war, eine entsprechende Menge der α-Nitrosulfonsäure unverändert.

In der anfangs dieser Notiz citirten Mittheilung aus dem Laboratorium der Berl. technischen Hochschule wird (S. 899) als Grund für die Darstellung der α-Oxyanthrachinonsulfonsäure angegeben, »es sei wünschenswerth gewesen, von vorne herein festzustellen, wo sich in dieser Nitrosulfonsäure die Substituenden befinden!« Warum das Verschmelzen der auf Umwegen aus der Nitroverbindung dargestellten Oxysulfonsäure in dieser Hinsicht einen sicheren Aufschluss geben sollte, als das direkte Verschmelzen der Nitrosäure mit Kali, vermag ich nicht zu verstehen; Oder sollte man etwa übersehen haben, dass ich schon in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte XV, 1516) angegeben habe: »beim Schmelzen mit Kali liefert die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure sofort Alizarin«, und dass somit die Stellungsfrage schon längst vorher erledigt war?

---

[1]) Diese Berichte XII, 1568.

[2]) Aus 0.1724 g α-nitroanthrachinonsulfonsaurem Kali wurden 0.2808 g CO_2 erhalten, entsprechend 44.4 pCt. C (berechnet 45.2 pCt. C).

Nicht minder überflüssig, wie diese ganze Untersuchung über die Verschmelzung dieser Oxyanthrachinonsulfonsäure mit Kali, scheint mir aber auch die, S. 902 an eine dort mitgetheilte Analyse der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure angeknüpfte, Bemerkung: »Dies ist aber genau die von Liebermann gegenüber Claus vorhergesagte Zusammensetzung« zu sein, da ich selbst schon vor einem Jahre (diese Berichte XVI, 905) dieses unter Anführung einer genau stimmenden Analyse nicht nur ausdrücklich bestätigt, sondern auch zugleich die Erklärung dafür gegeben habe, weshalb[1]) wir bei unserer ersten Untersuchung zu analytischen Resultaten kommen konnten, die mich die neue Verbindung als Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure ansprechen liessen.

Was endlich die Schlussbemerkung der citirten Mittheilung (S. 902) anbetrifft: »Die complicirten Anhydride und Aetherschwefelsäuren von Claus habe ich bisher nicht beobachtet, doch habe ich allerdings auch nicht speciell nach denselben gesucht« — so muss ich dieser letzten Redewendung gegenüber denn doch darauf aufmerksam machen, dass dieselbe wohl, den wahren Sachverhalt zu entstellen, geeignet sein dürfte, insofern man allerdings nach diesen ätherischen Verbindungen nicht nur nicht gesucht hat, sondern vielmehr, wie die einige Zeilen früher beschriebene Darstellungsweise der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure auf das Deutlichste zeigt, im Gegentheil Alles gethan hat, um dieselben nicht zu erhalten, resp. zu zersetzen! Denn S. 902 heisst es: »Der abgesaugte Niederschlag wurde auf poröses 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«. — Nun ich denke, wenn die von anhaftender Schwefelsäure möglichst abgesaugte Verbindung in öfters wiederholter Operation beim Eindampfen mit Wasser immer wieder von Neuem Schwefelsäure geliefert hat, dann liegt darin wohl ein direkter Beweis, dass von vorne herein als primäres Produkt eine Schwefelsäure-Verbindung vorhanden gewesen ist, die sich beim Eindampfen mit Wasser unter Abscheidung von freier Schwefelsäure zersetzt, und es ist eigentlich ein wenig viel verlangt, zu erwarten, dass man eine solche Aetherschwefelsäure noch beobachten könne, wenn man

[1]) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit noch einmal, dass wir es, bei der grossen Schwierigkeit, welche die Darstellung einer vollständig aschenfreien α-Nitroanthrachinonsulfonsäure aus anthrachinonsulfonsaurem Natron bietet, vorziehen das gereinigte Barytsalz der Säure zum Nitriren zu verwenden.

wiederholt das geeignetste Mittel angewendet hat, um dieselbe zu zersetzen. — Uebrigens ist nach der Beschreibung auf S. 902 trotz der wiederholten Behandlung mit Wasser offenbar doch eine geringe Menge der weiter unten in Abrede gestellten, von mir als Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure bezeichneten, anhydrischen Verbindung erhalten worden: es ist dies der violette Körper, der durch Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, von dem rothen Farbstoff — der Dioxyamidosulfonsäure — getrennt werden konnte.

Die weitere Untersuchung der Dioxyamidosulfonsäure, mit der sich Herr Theis in meinem Laboratorium schon seit einiger Zeit beschäftigt, behalte ich uns hiermit nochmals ausdrücklich vor, und ebenso muss ich Herrn Liebermann gegenüber auch das Recht des weiteren Studiums der Nitroanthrachinonsulfonsäuren, der aus ihnen entstehenden Oxyverbindungen u. s. w. für Herrn Strumper in Anspruch nehmen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch die Nitroverbindung der Anthrachinon-β-disulfonsäure von Herrn Strommenger dargestellt ist, und dass sowohl über diese, wie über die Nitro-α-disulfonsäure ausführliche Mittheilungen in nächster Zeit gemacht werden sollen.

Freiburg, Mai 1884.

---

313. C. Liebermann: Erwiderung.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die vorstehenden Bemerkungen des Hrn. Claus veranlassen mich zu der Erwiderung, dass ich die Ansicht desselben bezüglich meiner Berechtigung, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nithroanthrachinonsulfosäure in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen, »nachdem er dies Gebiet vor zwei Jahren für Hrn. Strumper reservirt habe«, nicht theilen kann. Abgesehen davon, dass ich mir auf die Bearbeitung dieses Gegenstandes einiges Anrecht erworben zu haben glaube, wurde ich zum Betreten »seines Gebietes« durch unrichtige[1]) Resultate des Hrn. Claus gezwungen, welche mit den von mir auf verwandtem Gebiete[2]) gewonnenen im Widerspruch standen. Zur Lösung dieser Widersprüche habe ich die Wiederholung von Claus' Arbeit veranlasst, noch bevor Hr. Claus auf meine Einsprache allerdings ziemlich weit-

[1]) Diese Berichte XV, 1521.
[2]) Diese Berichte XVI, 54.

gehende Zugeständnisse [1]) machte. Das von Hrn. Lifschütz nebenher gesammelte Material zu unterdrücken, sah ich mich nicht veranlasst. Was endlich die beiden speciellen Monita des Hrn. Claus anlangt, so will ich gern gestehen, dass mir, im Gegensatz zu Hrn. Claus, die Constitution einer Nitroanthrachinonsulfosäure, von der Hr. Claus nebenbei und ohne eine Analyse auszuführen angiebt, dass sie Alizarin liefere, aus dem Grunde noch nicht genügend bewiesen scheint, weil dieser Vorgang kein einfacher, und das so für Alizarin Angesprochene erfahrungsgemäss auch wohl noch manches Andere hätte sein können. Die Existenz von Claus' »sauren Schwefelsäureäthern« der Amidodioxyanthrachinonsulfosäure scheint mir aber auch heute noch nicht im Geringsten erwiesen.

---

314. Edv. Hjelt: Ueber Pyrotartrylfluorescein.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Durch Erhitzen von Brenzweinsäure (5 Th.) mit Resorcin (9 Th.) und Schwefelsäure (18 Th.) auf ungefähr 150° lässt sich das Fluorescein der Brenzweinsäure leicht darstellen. Die dunkle Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen und das Filtrat mit Ammoniak genau neutralisirt. Es fällt hierbei der Farbstoff als ein braunrothes Pulver aus. Dieses kann entweder durch Wiederauflösen in Salzsäure, oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die so dargestellte Verbindung zeigte sich als hydratisches Fluorescein.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	64.56	64.96	64.56	— pCt.
H	5.06	5.22	4.62	5.32 »

Der Farbstoff löst sich nur in geringer Menge in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die alkalischen Lösungen sind im concentrirten Zustande roth, beim Verdünnen tritt die schöne gelbgrüne Fluorescenz hervor.

Nach Bestimmung von Prof. A. Sundell zeigt die verdünnte alkalische Lösung im Spektrum ein Absorptionsband von Wellenlängen 505$\mu\mu$—478$\mu\mu$ (bei 1 mm Schicht) und von 519$\mu\mu$—432$\mu\mu$ (bei 14 mm Schicht).

---

[1]) Diese Berichte XVI, 902.

Die Lösung des Farbstoffs in Ammoniak giebt mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag, welcher aus einem basischen Kupfersalz besteht.

Werden die salzsauren Lösungen des Farbstoffes mit Bromwasser versetzt, so entsteht ein rother, flockiger Niederschlag, das Pyrotartryleosin.

	Ber. für $C_{17}H_{12}Br_4O_6$	Gefunden
C	32.27	32.0 pCt.
H	1.9	1.55 »
Br	50.63	50.36 »

Die verdünnten alkalischen Lösungen der Verbindung besitzen rein rosa Farbe und fluoresciren schwach. Nach Prof. Sundell's Bestimmung zeigen sie im Spektrum ein Absorptionsband von Wellenlängen $543\mu\mu - 515\mu\mu$ (dicke Schicht). — Das basische Kupfersalz der Verbindung ist rothbraun.

---

315. Br. Lachowicz: Ueber eine neue Bildungsweise der Säureanhydride.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, erfolgt die Einwirkung von Chlor auf salpetersaures Silber nach folgendem Schema:

$$2\,AgNO_3 + Cl_2 = 2\,AgCl + N_2O_5 + O;$$

es dient namentlich diese Reaktion zur Darstellung von N_2O_5. In derselben Weise wirken auch die Säurechloride auf salpetersaures Silber oder Bleinitrat ein, mit dem Unterschiede aber, dass die frei werdenden Säureradikale durch das frei werdende Sauerstoffatom zusammengebunden werden und Säureanhydride bilden.

$$2\,AgNO_3 + 2\,XCO.Cl = 2\,AgCl + N_2O_5 + \begin{matrix} XCO \\ XCO \end{matrix}\!\!>O.$$

Dasselbe gilt auch für die zweibasischen Säuren, wo die an einem Molekül frei werdenden Carboxylreste in Folge der Reaktion durch das Sauerstoffatom zusammengebunden werden:

$$2\,AgNO_3 + X\!<\!\begin{matrix} CO.Cl \\ CO.Cl \end{matrix} = 2\,AgCl + N_2O_5 + X\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>O,$$

$$Pb(NO_3)_2 + X\!<\!\begin{matrix} CO.Cl \\ CO.Cl \end{matrix} = PbCl_2 + N_2O_5 + X\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>O.$$

Wie die unten angegebenen Thatsachen zeigen, lassen sich auf diese Weise die Säureanhydride ebenso gut der ein-, wie zweibasischen Säuren, der Fett-, sowie der aromatischen Reihe darstellen. Da die Reaktion sehr leicht verläuft, die Behandlungsweise sehr einfach und die Ausbeute fast theoretisch ist, kann man diese Reaktion als eine allgemeine Methode zur Darstellung der Säureanhydride mit Nutzen anwenden.

Die bisherigen Darstellungsmethoden der Säureanhydride beruhten auf der Entziehung eines Moleküls von Wasser aus zwei, bezw. einem Molekül der Säure. Diese Entziehung geschah entweder unmittelbar oder mittelbar. Die unmittelbare Entziehung von Wasser konnte nur bei zweibasischen Säuren mit Nutzen angewendet werden, denn bekanntlich geben die einbasischen Säuren in Gegenwart von Körpern, die begierig Wasser anziehen, nur schwer Anhydride und durch blosses Erwärmen keine. Die mittelbare Entziehung eines Wassermoleküls, die sich nur bei einbasischen Säuren anwenden lässt, geschieht durch Elimination dieser Elemente, welche die zur Bildung eines Moleküls Wasser nöthigen Atome ersetzen, das ist durch Aufeinanderwirken einerseits eines Säurechlorids, andererseits eines Salzes. Die oben erwähnte Reaktion zwischen Säurechloriden und Silber- oder Bleinitraten giebt eine allgemeine Methode für die einbasischen, wie zweibasischen Säuren an die Hand und beruht nicht auf der Entziehung eines Wassermoleküls, sondern auf der Verbindung zweier einatomigen oder eines zweiatomigen Säureradikals in statu nascendi mit einem Sauerstoffatom.

Die Einwirkung der Säurechloride auf salpetersaures Silber geht sehr heftig vor sich, deshalb eignet sich aus diesem, sowie aus anderen Gründen viel besser das salpetersaure Bleioxyd. Es wurden Versuche mit Chloriden der ein- und zweibasischen Säuren, sowohl der Fett- wie der aromatischen Reihe durchgeführt. Die Behandlungsweise ist mehr oder weniger dieselbe. Alle Säurechloride wirken fast mit derselben Energie auf salpetersaures Bleioxyd; da aber die Temperatur der Reaktion für die niedriger siedenden Chloride höher liegt als ihre Siedepunkte, und für andere wiederum niedriger als die Schmelzpunkte der sich bildenden Anhydride, so muss auch die Behandlungsweise insofern modificirt werden. Als Beispiele mögen die nachstehenden Anhydride, welche nach dieser Methode erhalten wurden, dienen:

Benzoësäureanhydrid wird folgendermaassen erhalten: Fein gepulvertes und trockenes salpetersaures Bleioxyd wird mit Benzoylchlorid in solchem Verhältnisse vermengt, dass auf ein Molekül des letzteren mindestens sechs Moleküle des ersteren kommen. Schon nach leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Reaktion ein; es entwickeln sich Dämpfe von Stickstoffoxyden, während das Anhydrid sowie das Chlorblei gebildet werden. Nach Beendigung der anfänglichen heftigen Reaktion erwärmt man den Kolben noch einige Stunden

auf dem Wasserbade, indem man ihn von Zeit zu Zeit schüttelt. Nach dem Abkühlen extrahirt man mit Aether, aus welchem das Anhydrid in grossen, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 41° schmelzen. Alle Eigenschaften haben den mit Aether ausgezogenen Körper mit Benzoësäureanhydrid identificirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
C	74.33	73.91 pCt.
H	4.24	4.32 »

Die Ausbeute an chemisch reinem Anhydrid beträgt 75 pCt., anstatt der theoretischen 80. Erhitzt man Benzoylchlorid mit salpetersaurem Bleioxyd über freiem Feuer, so wird neben dem Anhydrid auch ein gelber Körper erhalten, wahrscheinlich ein Produkt der Einwirkung der Stickstoffoxyde, welcher aber weiter nicht untersucht wurde.

Essigsäureanhydrid bildet sich in derselben Weise. Die Einwirkung von Acetylchlorid auf salpetersaures Bleioxyd beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da aber die sich entwickelnden Stickstoffoxyde einen Theil des Acetylchlorids fortreissen, musste das Verfahren etwas geändert werden. Es wurde nämlich das Acetylchlorid in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler verbunden und in kleinen Portionen die entsprechende Menge von trockenem und fein gepulvertem Bleinitrat so lange eingetragen, als die Reaktion ohne Erwärmen vor sich ging. Hierauf wurde noch eine bestimmte Menge von salpetersaurem Bleioxyd zugesetzt und 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit trockenen Aether extrahirt und mittelst Destillation von dem letzteren getrennt. Der Siedepunkt des auf diese Weise erhaltenen Produktes lag bei 135—136° (uncorrigirt). Alle anderen Eigenschaften erwiesen die Identität mit Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute an völlig reinem Anhydrid beträgt 58 pCt., anstatt der theoretischen 64.

Phtalsäureanhydrid wird in derselben Weise dargestellt, wie das Benzoësäureanhydrid. Die Reaktion beginnt bei der Temperatur 30—40°. Der Umstand, dass das Phtalsäureanhydrid erst bei der Temperatur 128° schmilzt und in Folge dessen die ganze Masse bald fest wird, macht es nothwendig, dass man das Phtalsäurechlorid zuerst in gleicher Volummenge trockenen Benzols löst, hierauf gepulvertes Bleinitrat zusetzt und in einem, mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde das gebildete Anhydrid mit Benzol ausgezogen, aus welchem dieses in weissen, kleinen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei 128° gefunden, und aus allen anderen Eigenschaften konnte an der Identität des Phtalsäureanhydrids nicht gezweifelt werden. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Benzoësäureanhydrid, sowie Phtalsäureanhydrid lassen sich unverändert aus 97 procentigem Alkohol umkrystallisiren. Längeres Erwärmen verwandelt sie theilweise in entsprechende Säuren. In concentrirter Essigsäure lösen sich beide ziemlich leicht auf, verwandeln sich aber in Säuren und krystallisiren als solche aus.

Diese drei Beispiele, welche absichtlich so ausgewählt wurden, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sich diese Reaktion zur Darstellung der Anhydride der ein- und zweibasischen Säuren anwenden lässt, lassen keinen Zweifel übrig, dass sich auch alle anderen Anhydride in derselben Weise bilden können.

Lwów (Galizien) im Mai. Chem. technologisches Laboratorium.

---

316. Willibald Hentschel: Notizen.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Zur Darstellung von Phenylcyanat.

Phenylcyanat ist zuerst von Hofmann durch trockene Destillation von Oxalyldiphenylguanidin oder von Diphenylharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Eine brauchbare Methode zur Darstellung erheblicher Quantitäten des Körpers ergab indess erst die Beobachtung desselben Forschers, dass Phenylurethan — beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid — das Cyanat liefert; natürlich ist auch dieser Weg kein einfacher und erklärt sich vielleicht aus der umständlichen Darstellungsweise, dass ausser den schönen Untersuchungen Hofmann's keine weiteren Studien über den seit 1850 bekannten, überaus anziehenden Körper vorliegen. Die nachstehend beschriebene Methode, welche es gestattet, das Phenylcyanat im Grossen und ohne alle Schwierigkeit darzustellen, beansprucht deshalb einiges Interesse.

Ich wurde zu dem Phenylcyanat zuerst durch Erwägungen geführt, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

$$2\,C_6H_5NH_2 + COCl_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2\,HCl$$
$$CO(NHC_6H_5)_2 + COCl_2 = (CONC_6H_5)_2 + 2\,HCl$$
$$(CONC_6H_5)_2 = 2\,CONC_6H_5.$$

In der That genügte es, Carbanilid in einer Retorte zu schmelzen und einen Strom von Phosgengas überzuleiten, um die Bildung des Cyanats herbeizuführen; es geht ein wasserklares Oel über, welches den von Hofmann für das Phenylcyanat angegebenen constanten

Siedepunkt von 163° zeigt und einen stechenden unerträglichen Geruch verbreitet. Unter Berücksichtigung der früher angegebenen leichten Darstellungsweise von Carbanilid (Phosgengas und in Wasser suspendirtes Anilin) bietet diese Methode eine sehr bequeme Handhabe, zum Phenylcyanat zu gelangen; in der That habe ich Carbanilid zur Reinigung in das Cyanat verwandelt, das letztere giebt beim Stehen mit Wasser ein reines weisses Krystallpulver von Carbanilid.

Eine noch viel einfachere Darstellungsmethode des Phenylcyanats ergab die Frage, ob sich dieses nicht unmittelbar aus Anilin und Phosgen bilden könne? Die Thatsache, dass sowohl nach den Erfahrungen von Hofmann, wie auch nach meinen früheren Beobachtungen Anilin und Phosgen Carbanilid liefern, sprach nicht abschliessend gegen jene Auffassung, da Hofmann Phosgen auf überschüssiges Anilin einwirken liess und ich in Gegenwart überschüssigen Wassers gearbeitet hatte, das Phenylcyanat aber sowohl mit Wasser, wie auch mit Anilin zu Carbanilid zusammentritt. Diese Erwägungen veranlassten mich, Phosgen auf trockenes, salzsaures Anilin einwirken zu lassen. Ich schmelze das letztere in einer Retorte und verfahre wie mit Carbanilid; es geht reines Phenylcyanat über und zwar bis zum Verbrauch alles Anilinsalzes. Man könnte wohl daran denken, zu gleichem Zweck Phosgen über heisses Anilin zu leiten, — da der Siedepunkt des Cyanats aber dem des Anilins sehr nahe kommt, würde sicher Anilin mit übergerissen werden und würde man nur ein Gemenge von Carbanil und Anilid als Destillat erhalten. — Das rohe Phenylcyanat scheint beträchtliche Mengen von Salzsäure zu lösen und zeigt dann die Eigenthümlichkeit, nach einigem Stehen zu erstarren; diese Neigung wurde nach der Destillation, bei welcher Salzsäuredämpfe auftreten, nicht mehr bemerkt; es scheinen demnach dem Phenylcyanat schwach basische Eigenschaften zuzukommen, eine Meinung, welche ich vermuthungsweise aussprechen möchte; bekanntlich addirt sich auch Cyansäure zu Chlorwasserstoffsäure zu einer unbeständigen Verbindung.

II. Zur Darstellung von Säureanhydriden.

Die Widerstandsfähigkeit der Essigsäure gegen wasserabspaltende Mittel ist charakteristisch und findet ihre Illustration in der Beobachtung von Gal und Étard, dass selbst Phosphorpentooxyd nur geringe Mengen Anhydrid bildet. Die Darstellung der Fettsäureanhydride überhaupt erfolgt fast ausschliesslich durch Vermittelung der betreffenden Säurechloride; nun ist die seit längerer Zeit bekannte Bildungsweise des Acetylchlorids aus Essigsäure und Phosgen (Kempf, Journ. pr. 1, 402) bisher nicht zur Ausbildung einer Methode für Anhydridbildung benutzt worden, wenngleich eine solche sich aus jener Beobachtung von selbst ergiebt. Das Acetanhydrid wird seit einiger Zeit

in der »Chemischen Fabrik, vorm. Hofmann und Schoetensack [1]), in Ludwigshafen a. R.« nach dieser Methode dargestellt.

Durch Schmelzen entwässertes, essigsaures Natron wird im Rührkessel über den Siedepunkt des Essigsäureanhydrids erhitzt und ein starker Strom von Phosgen übergeleitet; es geht von aufgenommenem Chlorkohlenoxyd sehr unangenehm riechendes, unreines Anhydrid über, dessen Brauchbarkeit sich mit der Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln steigert. Auch für die Darstellung anderer Säureanhydride ist diese Methode angewendet worden; es wurde bislang mit propionsaurem, buttersaurem und benzoësaurem Natron gearbeitet; in diesen Fällen entstand jedesmal ein Gemenge von Säureanhydrid und Chlorid, ein Resultat, welches natürlich den Werth der Methode nicht beeinträchtigt.

III. Zur Darstellung von Monochloressigsäure.

Auf die Bildung von Essigsäureanhydrid aus Chloracetyl und Eisessig einerseits, auf die Spaltung des Anhydrids durch Chlor in Chloracetyl und Monochloressigsäure andererseits lässt sich ein Verfahren zur Darstellung von Monochloressigsäure gründen, welches gestattet, aus beschränkter Menge Acetanhydrid beträchtliche Mengen Chloressigsäure zu gewinnen. Die Grundlage des Verfahrens ergiebt sich aus der Zusammenstellung der Eingangs erwähnten Umsetzungen:

1. $(CH_3CO)_2O + Cl_2 = CH_2ClCOOH + CH_3COCl$
2. $CH_3COCl + CH_3COOH = (CH_3CO)_2O + HCl$
3. $(CH_3CO)_2O + Cl_2 =$ u. s. w.

Ich bringe eine geringe Menge (mehrere Kilo) Acetanhydrid in ein mit Rückflusskühler versehenes, mehrfach tubulirtes Reaktionsgefäss und leite unter gleichzeitigem Zufliessen von wasserfreiem Eisessig einen Strom trockenen Chlorgases in das auf 100° erhitzte Anhydrid. So lange noch viel Chlor aufgenommen wird, setze ich den Prozess fort und destillire dann das Gemenge von Chloracetyl, Essigsäure, Anhydrid und Chloressigsäure, um das zwischen 180—187° siedende Produkt gesondert aufzufangen; dasselbe bildet bei zweckentsprechender Leitung des Vorgangs die Hauptmenge des Rohproduktes. Die Ausbeute hängt vorzüglich von einer guten Rückflusskühlung ab, da mit den entweichenden Strömen von Chlorwasserstoffsäure leicht beträchtliche Mengen Chloracetyl verloren gehen.

IV. Zur Darstellung von Harnstoff.

Bei dem weiten Interesse, welches dieser Körper beansprucht, wird eine sehr ergiebige Darstellungsmethode desselben den Fach-

[1]) Diese Fabrik hat Patentgesuche für die angeführten Gegenstände eingereicht.

genossen nicht ohne Interesse sein. Es ist bekannt, dass organische Säureäther durch Ammoniak allgemein in die Alkohole resp. Phenole und Säureamide zerfallen. In dem Phenylcarbonat habe ich einen Aether gefunden, welcher sich vorzüglich zur Darstellung von Carbamid eignet. Der Aether entsteht in fast theoretischer Menge beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Phenol in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge. Zur Darstellung des Carbamids schmilzt man denselben im Wasserbade und leitet einen starken Strom trocknen Ammoniakgases ein. Sobald das Gas sich durch starken Geruch bemerkbar macht, giesst man die Schmelze in heisses Wasser; beim Erkalten sondert sich die Lösung in eine dunklere Phenolschicht und eine wässerige Lösung von Harnstoff. Die letztere wird stark eingeengt und der auskrystallisirte Harnstoff mit etwas Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen.

5 kg Carbonat ergab so 1 kg Harnstoff; aus der öligen Abscheidung gewinnt man durch Destillation nahezu die berechnete Menge Phenol zurück.

V. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbanilid.

(Vorläufige Mittheilung.)

Ich habe schon früher den Diphenylharnstoff der Einwirkung von Alkalien unterzogen in der Erwartung, dass sich derselbe — entsprechend der Umlagerung von Diphenylcarbonat in Salicylsäure — in Amidobenzoësäure umlagern würde.

An Stelle dessen bildete sich Triphenylguanidin (s. Journ. pr. 27, 498).

Ich sah mich durch folgende Erwägungen zur erneuten Inangriffnahme des Problems veranlasst:

1. Ist auf die Neigung der Anilide unter Anilinabspaltung phenylcarbylaminartige Verbindungen zu bilden, Rücksicht zu nehmen. Wenn z. B. Anilin, Chloroform und Natronhydrat Phenylcarbylamin liefern, so darf man dieser Bildung füglich eine Auffassung zu Grunde legen, wie sie die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$CHCl_3 + 3C_6H_5NH_2 = CH(NHC_6H_5)_3 + 3HCl.$$
$$CH(NHC_6H_5)_3 = 2C_6H_5NH_2 + CNC_6H_5.$$

Dieser Auffassung ordnet sich auch die Bildung von Triphenylguanidin (Phenylcarbylamindianilid) aus Carbanilid unter:

$$2CO(NHC_6H_5)_2 = C_6H_5NH_2 + CNC_6H_5(NHC_6H_5)_2.$$

2. Ganz anders verhält sich Methylanilin (und voraussichtlich auch die hypothetischen Methananilide mit mehreren Anilinresten)

Säuren gegenüber; wenigstens liefert Methylanilin mit Halogenwasserstoffsäuren nach Hofmann Toluidin, eine der interessantesten Umlagerungen, welcher die vorausgesetzte Umlagerung von Carbanilid in Amidobenzoësäure sehr nahe steht; zur Verdeutlichung mögen die folgenden Gleichungen dienen:

$$C_6H_5NH.CH_3.HCl = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}.HCl.$$

$$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5 + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

Diese Voraussetzungen scheinen sich in der That zu befestigen; ich habe zunächst die Einwirkung der Schwefelsäure auf Carbanilid studirt. Reines Carbanilid löst sich in 66grädiger Schwefelsäure schon in der Kälte und bildet eine schwach gelbliche klare Lösung, welche sich tagelang unverändert aufbewahren lässt; digerirt man aber Carbanilid etwa mit dem 5fachen Gewicht an Schwefelsäure nur ½ Stunde auf dem Wasserbade, so ist das erstere ohne sichtliche Reaktion vollkommen zersetzt; die Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser kein Carbanilid mehr aus. Die stark verdünnte Lösung wird mit reinem (kalkfreiem) kohlensauren Baryt übersättigt, von schwefelsaurem Baryt Baryt abfiltrirt und auf freiem Feuer eingedampft; es scheiden sich hierbei büschelförmig gruppirte Krystallnadeln ab, welche noch heiss von der übrigen Lösung getrennt werden; die letztere liefert eine Ausscheidung von sehr reiner Sulfanilsäure, wenn man mit heissem Wasser verdünnt, den Baryt eben mit Schwefelsäure ausfällt und eindampft; die Sulfanilsäure wurde an den charakteristischen rasch verwitternden Krystallen erkannt, durch die Bromwasserreaktion und eine Schwefelbestimmung bestätigt.

0.4706 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.6271 g $BaSO_4$, entsprechend 18.2 pCt. Schwefel (gegenüber 18.5 pCt. für $C_6H_4.SO_3HNH_2$ berechnet).

Die zuerst ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle zeigten einen Baryumgehalt von 24.75 pCt. (0.2937 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben nach dem Glühen im Platintiegel, Betupfen mit Schwefelsäure und abermaligem Glühen 0.1237 g $BaSO_4$, entsprechend 24.75 pCt. Baryum.)

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte die Verbindung einen constanten Baryumgehalt von 24.2 pCt.; der anfängliche Mehrgehalt an Baryum liess sich auf eine Verunreinigung der Verbindung durch $BaSO_4$ zurückführen.

Ich vermuthe nun in dieser Verbindung das Barytsalz einer Amidobenzoësulfonsäure, mit welcher Annahme sich die obige Baryumbestimmung genau verträgt: berechnet für $(C_7H_6NSO_5)_2Ba$ 24.1 pCt. Baryum; in der That lässt sich aus jenem Barytsalz eine in Wasser leicht lös-

liche Säure isoliren, von deren Untersuchung ich indess bis jetzt abgehalten worden bin.

Sollte sich diese Meinung bestätigen, so hätte sich das Carbanilid in folgender Weise umgelagert:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 2SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} + C_6H_3\left|\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\\CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Ludwigshafen a/Rh., Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack.

---

317. Br. Radziszewski: Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

(Eingegangen am 28. Mai.)

[Erste Mittheilung.]

Ueber die Oxydation der Glyoxaline und Oxaline.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt fabricirt seit einiger Zeit eine dreiprocentige Wasserstoffsuperoxydlösung, die er für wissenschaftliche Zwecke mit besonderer Sorgfalt vorbereitet, und in einem Zustande liefert, welcher nichts zu wünschen übrig lässt; deshalb meine ich, dass dieses Präparat in vielen Fällen wichtige Dienste leisten, und eine allgemeine Anwendung finden kann. Es hinterlässt nämlich bei der Oxydation keine Nebenprodukte, und an die Oxydation mittelst activen Sauerstoffs reihen sich viele Fragen an, die sowohl für den Chemiker, als auch für den Physiologen, nicht gleichgültig sein können. Aus meinen Untersuchungen folgt, dass das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ein kräftiges Oxydationsmittel ist, worüber ich Gelegenheit haben werde einiges näher mitzutheilen. Gegenwärtig beschränke ich mich auf die Mittheilung der bei der Oxydation der Glyoxaline und Oxaline erhaltenen Resultate, da das Glyoxalin nach Wyss mit anderen Oxydationsmitteln behandelt, nur Kohlensäureanhydrid neben geringen Mengen von Ameisensäure lieferte; aus den von mir erzielten Resultaten folgt aber, dass diese Körper und seine Homologen *in einem nahen genetischen Zusammenhange* mit Oxamid stehen.

1. Glyoxalin. Beim Auflösen dieses Körpers in einer dreiprocentigen Wasserstoffsuperoxydlösung entwickelt sich eine bedeutende Menge von Sauerstoff in molekularem Zustande. Nach einigen Tagen

scheidet sich aber aus der Lösung ein weisser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und durch Sublimation gereinigt, sich als Oxamid erwiesen hatte. Eine Analyse des Körpers führte nämlich zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$
C	27.27	27.38 pCt.
H	4.98	4.54 »

Neben Oxamid bilden sich in der Lösung andere Körper, die sich mit den Calciumsalzen ähnlich wie die Oxaminsäure verhalten.

2. Glyoxaläthylin, verhält sich ganz analog wie der vorher erwähnte Körper, aus der Lösung scheidet sich aber schon nach Verlauf einiger Stunden ein reichlicher Niederschlag, der sich als reines Oxamid erwiesen hatte. Das Filtrat besass einen Geruch nach Acetamid.

3. Glyoxalpropylin, giebt ebenso wie die vorhergehenden Körper Oxamid, die Reaktion verläuft aber noch schneller, und die Menge des gebildeten Oxamids ist grösser.

4. Glykosin $C_6H_6N_4$. Eine Lösung dieses Körpers in Schwefelsäure giebt mit Wasserstoffsuperoxyd dunkelviolette und schwarze Farbstoffe, deren Natur bis jetzt nicht näher erforscht werden konnte, weil sie als unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln und nicht krystallinisch schwer zu trennen und zu reinigen sind. Die Reaktion wird später näher erklärt werden.

5. Alle Oxaline geben bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, unter anderen Produkten, substituirte Oxamide. So entsteht beispielsweise sowohl aus Oxaläthylpropylin, wie auch aus Oxaläthyläthylin ein und derselbe Körper, nämlich das Aethyloxamid, wie dies aus den beigefügten Resultaten einer Analyse folgt:

	Gefunden	Ber. für $C_2O_2N_2H_3C_2H_5$
C	41.46	41.38 pCt.
H	6.86	6.89 »

Ebenso bekommt man aus Oxalisoamylamylin das Amyloxamid, worüber in der nachfolgenden Arbeit über das Glyoxalisoamylin erwähnt wird.

318. Br. Radziszewski und L. Szul: Ueber das Glyoxalisoamylin und dessen Abkömmlinge.

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Das Glyoxalisoamylin hatte einer von uns schon früher durch Einwirkung von Glyoxal auf Isovaleraldehydammoniak erhalten [1]). Gegenwärtig haben wir es in grösseren Mengen durch Einwirkung von Ammoniak im Gaszustande auf eine alkoholische Lösung von rohem Glyoxal und Isoamylaldehyd dargestellt. Durch Abkühlung des Gefässes wurde Sorge getragen, dass die Einwirkung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von Statten gehe. Nach 24 Stunden wurde die mit Ammoniak übersättigte Masse auf dem Wasserbade unter Zusatz von gelöschtem Kalk verdampft, und die Base von den gebildeten Calciumsalzen durch zweimaliges Behandeln des Rückstandes mit Alkohol getrennt. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdampft und destillirt, und der bei 250—280° C. übergehende Antheil, welcher in der Vorlage erstarrte, nach wiederholter Destillation aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das so dargestellte Glyoxalisoamylin ist ein fester schneeweisser Körper, krystallisirt in charakteristischen abgeplatteten und etwas säbelartig gekrümmten Nadeln, die schon früher beschrieben worden sind; es schmilzt bei 120—121° C. und siedet konstant bei 273—274° C. ($B = 748$ mm, $t_B = 21.5°$ C.) Eine neue Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{12}N_2$
C	67.38	67.74 pCt.
H	9.93	9.68 »

Das Glyoxalisoamylin löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwieriger in Benzol, und in Aether ist es nur sehr schwer löslich. 100 g Wasser lösen bei 19.7° C. nur 1.11 g dieser Base, in siedendem Wasser ist sie aber ziemlich leicht löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt sie schön beim Abkühlen.

Durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf diese Base, entsteht das chlorwasserstoffsaure Glyoxalisoamylin $C_7H_{12}NH_2 . HCl$. Es ist ein farbloser an der Luft zerfliesslicher Körper, krystallisirt schwierig aus Alkohol und schmilzt bei 135—136° C. Eine Analyse desselben ergab 21.91 pCt. Chlor anstatt 22.11 pCt.

Das bromwasserstoffsaure Glyoxalisoamylin $C_7H_{12}N_2 . HBr$ ist ebenfalls ein farbloser Körper, und zerfliesst an der Luft

[1]) Diese Berichte XVI, S. 747

noch leichter als das vorher beschriebene Salz. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in undeutlichen durchscheinenden Krystallen, die an der Luft bald matt werden und erweichen. Es schmilzt bei 100° C. Eine Analyse desselben ergab 38.82 pCt. Brom, anstatt 38.93 pCt.

Das schwefelsaure Glyoxalisoamylin konnte in Folge der ausserordentlich leichten Zerfliesslichkeit an der Luft nicht in reinem und krystallinischem Zustande erhalten werden, es wurde deshalb nicht näher untersucht. Aus der zum vollständigen Neutralisiren der Schwefelsäure erforderlichen Menge der Base kann man aber schliessen, dass es ein neutrales schwefelsaures Salz ist.

Das oxalsaure Glyoxalisoamylin $(C_7H_{12}N_2)_2C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen und grossen farblosen Krystallen, die bei 196° C. schmelzen. Etwas über den Schmelzpunkt erwärmt zersetzen sie sich unter Gasentwicklung. Eine Analyse des Salzes ergab 16.98 pCt. Stickstoff anstatt 16.56 pCt. Prof. Dr. Kreutz hatte die Güte gehabt dieses Salz in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen, und uns nachstehende Resultate mitzutheilen:

»Die mir zur Untersuchung übergebenen Krystalle von nahe 1 cm Länge gehören dem rhombischen Systeme an. Sie sind nur von Prisma- und Brachydoma-Flächen begrenzt, selten ist die scharfe Prismakante durch das Brachy-Pinakoïd abgestumpft. Nach der letzteren Fläche sind die Krystalle vollkommen spaltbar. Die Prismaflächen sind etwas eingesunken und matt, die Domaflächen durch Wiederholung der Polkante wie gekerbt, die Neigungswinkel der Flächen konnten demnach nur annähernd bestimmt werden. Das Mittel aus mehreren Messungen ist für die vordere Prismakante 128° 52', für die Brachydoma-Polkante 130° 34', daraus das Achsenverhältniss:

$$a : b : c = 0.4784 : 1 : 0.4603.$$

Optische Achsenebene senkrecht zur Spaltungsfläche.«

Das Platindoppelsalz $(C_7H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in durchsichtige pomeranzengelbe Säulen, und ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich. Zwei Analysen desselben ergaben 29.90 und 29.95 pCt. Platin, anstatt 29.72 pCt.

II. Die Einwirkung von Brom.

a) 6 g Glyoxalisoamylin wurden in wasserfreiem Aether gelöst, und zu der Lösung durch Schwefelsäure entwässertes Brom tropfenweise hinzugefügt, bis nach Zusatz eines überschüssigen Tropfens die Flüssigkeit sich schwach gelblich gefärbt hatte. Die dazu erforderliche Menge von Brom betrug 5.8 g. Während der Einwirkung wurde die Temperatur der Lösung bei 0° C. gehalten. Schon während der

Einwirkung schied sich ein krystallinischer schneeweisser und in Aether unlöslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Es wurden undeutliche farblose Krystalle erhalten, die nach Ermittelung anderer Eigenschaften und infolge einer Analyse sich als das oben beschriebene bromwasserstoffsaure Glyoxalisoamylin erwiesen hatten.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft, und der zurückgebliebene feste Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaliger Krystallisation wurden farblose blättchenartige Krystalle erhalten, die bei 157—158° C. schmolzen und einer Analyse zufolge sich als Dibromglyoxalisoamylin erwiesen hatten. Es wurde nämlich 56.60 pCt. Brom anstatt 56.66 pCt. gefunden. Dieser Körper gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, am Licht sich schnell schwärzenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen in einer Temperatur gegen 300° C. zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Näher wurde derselbe nicht untersucht.

b) 7 g Glyoxalisoamylins wurden in wasserfreiem Aether gelöst, und zur Lösung bei einer Temperatur von 0° C. Brom tropfenweise hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine pommeranzengelbe Farbe angenommen hatte. In diesem Falle wurden 21 g Brom verbraucht. Nach beendigter Einwirkung bildete sich auf dem Boden des Gefässes ein krystallinischer weisser Niederschlag neben einem pommeranzengelben. Die nach Verlauf von 24 Stunden abfiltrirte ätherische Lösung enthielt viel Cyanwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure, und nach Verdampfen des Aethers blieb eine syrupdicke an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich zur näheren Untersuchung nicht eignete. Der erwähnte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen (das Waschwasser enthielt neben anderen Körpern viel Cyanwasserstoff), hernach in Alkohol gelöst, und die Lösung in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit schwefliger Säure behandelt, um die Bromverunreinigungen zu entfernen, hierauf auf dem Wasserbade verdampft, und als sich eine genügende Menge eines Niederschlages gebildet hatte, wurde derselbe abfiltrirt, und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden farblose undeutliche Krystalle erhalten, die bei 157—158° C. schmolzen, und 56.60 pCt. Brom enthielten. Der Körper gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen pulverigen sich am Licht schwärzenden Niederschlag, es war also das schon bei der vorher beschriebenen Einwirkung erhaltene Dibromglyoxalisoamylin $C_7H_{10}N_2Br_2$.

Aus dem anderen Theile der Lösung wurden nach dreimaligem Umkrystallisiren vollkommen farblose nadelförmige Krystalle erhalten, welche bei 200° C. sich schwärzten, und bei 216—217° C. schmolzen. Zweien Analysen zufolge erwies sich der Körper als Tribromglyoxalisoamylin, es wurden nämlich 66.88 und 66.46 pCt. Brom, anstatt 66.48 pCt. gefunden. Das Tribromglyoxalisoamylin ist in Alkohol,

Aether, und zum Theil auch in Wasser löslich, aus Wasser krystallisirt es in schönen seidenglänzenden und büschelförmig vereinigten Nadeln. Bei der Untersuchung anderer Eigenschaften dieses Körpers ergab sich, dass er mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag giebt, der 22.13 pCt. Brom enthielt, während der dritte Theil der im Tribromglyoxalisoamylin enthaltenen Brommenge 22.18 pCt. beträgt. Ebenso giebt er auch mit schwefliger Säure das Dibromglyoxalisoamylin, nach der Gleichung:

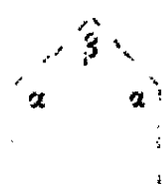
$$C_7H_9Br_3N_2 + H_2SO_3 + H_2O = C_7H_{10}Br_2N_2 + H_2SO_4 + HBr.$$

III. Die Oxalinbasen.

1) Oxalmethylisoamylin.

Diese Base konnte nicht in solcher Menge dargestellt werden, dass man ihre Eigenschaften genau zu ermitteln vermochte, wiewohl zu diesem Zwecke die Mischung von Glyoxalisoamylin und Jodmethyl stark mit Methylalkohol verdünnt, und nur die theoretisch berechnete Menge Jodmethyl verbraucht wurde. Es wurde aber ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_{11}(CH_3)N_2CH_3J$ erhalten, welches in sehr schönen farblosen und durchsichtigen rhombischen Säulen krystallisirt. Nach Untersuchungen des Prof. Kreutz betragen die Winkel derselben:

$< \alpha = 127^0$ $< \beta = 106^0$.



Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle besitzen die Eigenschaft, dass sie auf 136° C. erwärmt ihre Durchsichtigkeit verlieren, und dieselbe nicht wieder annehmen. Sie schmelzen bei 169 bis 170° C. Bei den aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystallen konnte diese Eigenschaft nicht beobachtet werden. Die Ursache der genannten Eigenschaft kann nicht vom Entweichen des Krystallisationswassers herrühren, weil die Krystalle dasselbe nicht enthalten. Eine Analyse des beschriebenen Körpers ergab 45.18 pCt. Jod, anstatt 45.26 pCt.

2) Oxaläthylisoamylin, $C_7H_{11}(C_2H_5)N_2$.

Dasselbe wurde analog wie andere derartige Basen dargestellt, nämlich durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade des Glyoxalisoamylins mit Bromäthyl, am Rückflusskühler. Nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt, und aus dem ausgeschiedenen Oel die Base mittelst fraktionirter Destillation als eine bei 224—225° C. ($B = 743$ mm, $t_B = 19.4^0$ C.) constant siedende Flüssigkeit isolirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit

von unangenehmem und stechendem Geruch, bei 19.6° C. beträgt das specifische Gewicht derselben 0.9291. Das Platindoppelsalz

$$[C_7H_{11}(C_2H_5)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$$

krystallisirt in pommeranzengelben schiefen Prismen, und ist in heissem Wasser löslich. Eine Analyse desselben ergab 27.08 pCt. Platin anstatt 27.27 pCt.

3) Oxalpropylisoamylin.

Diese Base wird auf die oben beschriebene Weise dargestellt, gleichzeitig entsteht aber in reichlicher Menge ihre Verbindung mit Brompropyl, welche von ihr mittelst Aether getrennt werden kann. Das Oxalpropylisoamylamin ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, es siedet bei 239 — 242° C. (B = 738 mm, t_n = 23° C.). Es löst sich schwieriger in Wasser als das Oxaläthylisoamylin, und besitzt bei 18.0° C. ein specifisches Gewicht von 0.9149.

Das Platindoppelsalz $[C_7H_{11}(C_3H_7)N_2.HCl]_2PtCl_4$ ist in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen pommeranzengelben nur unter dem Mikroskop sichtbaren Säulen. Eine Analyse derselben ergab 26.25 pCt. Platin, anstatt 26.23 pCt.

Der in Aether unlösliche weisse Körper welcher sich neben Oxalpropylisoamylin gebildet hatte, wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen durchsichtigen Säulen erhalten, welche bei 162 bis 163° C. schmolzen, und sich in Wasser und in Alkohol lösten. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gab der Körper schon in der Kälte einen Niederschlag von Bromsilber, und die daraus berechnete Menge von Brom betrug 27.89 pCt. anstatt 27.62 pCt. berechnet für $C_7H_{11}(C_3H_7)N_2C_3H_7Br$. Es ist also das Bromid des Oxaldipropylisoamylins. Prof. Kreutz hatte die Güte gehabt uns über die Krystallform dieser Verbindung folgendes mitzutheilen:

»Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an, sie bilden circa 0.7 cm lange schmale Säulchen, und sind durch vorwaltende Brachypinakoïd-, schmale Prisma-, und Basis-Flächen begrenzt. Die optische Achsenebene liegt im makrodiagonalen Durchschnitt«.

4) Oxalisobutylisoamylin, $C_7H_{11}(C_4H_9)N_2$.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 16.1° C. ein specifisches Gewicht von 0.9048 besitzt, und bei 238 — 242° C. (B = 742 mm, t_n = 18.0° C.) siedet. In den übrigen Eigenschaften gleicht sie den vorher beschriebenen Basen.

Das Platindoppelsalz $[C_7H_{11}(C_4H_9)N_2 . HCl]PtCl_4$, krystallisirt in hell-pommeranzengelben goldglänzenden Blättchen, welche auch in siedendem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Eine Analyse derselben ergab 25.19 pCt. Platin anstatt 25.51 pCt.

5) Oxalisoamylisoamylin, $C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2$.

Die Base siedet bei 261—262° C. (B = 737 *mm*, t_B = 19° C.), besitzt bei 14.9° C. ein specifisches Gewicht von 0.9029, und ist in Wasser unlöslich. In den übrigen Eigenschaften gleicht sie den anderen oben beschriebenen Oxalinbasen.

Das Platindoppelsalz $[C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2 . HCl]PtCl_4$ ist in Wasser unlöslich, und aus siedendem Alkohol krystallisirt es in gelblichen sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; eine Analyse derselben ergab 24.39 pCt. Platin, anstatt 24.4 pCt.

Ein aus dem chlorwasserstoffsauren Oxalisoamylisoamylin und aus Zinkchlorid dargestelltes Doppelsalz schmilzt bei 86—87° C. und bildet undeutliche schneeweisse sehr hygroskopische Krystalle.

Das Oxalisoamylisoamylin kann, wiewohl es in Wasser sehr schwer löslich ist, mit einer dreiprocentigen Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt werden. Es wird dabei ein weisser krystallinischer Körper erhalten, welcher leicht in voluminösen (viel Raum einnehmenden) Nadeln sublimirt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 180—181° C. Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $C_2O_2N_2H_3C_5H_{11}$
C	58.81	58.31 pCt.
H	verloren	11.12 »

Wiewohl man etwas mehr Kohlenstoff erhalten hatte, als die obige Formel fordert, so unterliegt doch keinem Zweifel, dass der Körper das Amyloxamid ist.

Uebrigens verhalten sich alle oben angeführten Oxaline gegen Gerbsäure, Pikrinsäure, Wolframsäure etc. ganz analog, wie die anderen von Wallach und nachher von einem von uns in den vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Oxalinbasen. —

Lemberg, Universitätslaboratorium, im Mai 1884.

---

319. H. Kiliani und S. Kleemann: Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton bezw. normale Capronsäure.[1])

(Eingegangen am 29. Mai.)

Lässt man auf Dextrose in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken, so wird der Traubenzucker fast quantitativ oxydirt nach der Gleichung[2]):

$$C_6H_{12}O_6 + OH_2 + Br_2 = C_6H_{12}O_7 + 2\,BrH.$$

[1]) Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte XVII, 143.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 205, 185.

Das Oxydationsprodukt, die Gluconsäure, ist eine einbasiche Säure, welcher zuerst von Fittig[1]) die jetzt wohl allgemein angenommene Konstitutionsformel:

$$CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . COOH$$

zugeschrieben wurde. Fittig ging bei Aufstellung dieser Formel hauptsächlich von der Annahme aus, dass die Dextrose der Aldehyd des Mannits sei, in welchem Falle die einbasische Gluconsäure allerdings obige Konstitution besitzen musste. Durch die Mittheilungen Scheibler's[2]) ist aber die wichtigste experimentelle Grundlage jener Annahme — nämlich die direkte Ueberführung der Dextrose in Mannit — zum mindesten zweifelhaft geworden, so dass wir jetzt als experimentelle Beweise für die Richtigkeit obiger Konstitutionsformel eigentlich nur die Umwandlung der Gluconsäure in Zuckersäure[3]) und die Reduktion der letzteren zu Adipinsäure[4]) anführen können.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswerth zu sein, einen neuen, möglichst direkten experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Fittig'schen Gluconsäureformel beizubringen oder doch wenigstens zu zeigen, dass die Gluconsäure und somit auch die Dextrose eine normale Kohlenstoffkette enthält. Zur Erreichung des letzteren Zweckes schien uns am geeignetsten die Reduktion der Gluconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure, wobei die Entstehung von normaler Capronsäure zu erwarten war. Da aber die zu den Versuchen verwendete Gluconsäure sich bereits theilweise in ein Anhydrid (wahrscheinlich $C_6H_{10}O_6$) verwandelt hatte, wie die unten angeführten Thatsachen beweisen, so war vorauszusehen, dass bei der Reduktion auch normales Caprolacton entstehen würde. Letztere Substanz musste sich übrigens voraussichtlich auch aus der freien Gluconsäure bilden. Denn wenn Jodwasserstoffsäure auf einen Körper von der Formel:

$$\underset{1}{COOH} . \underset{2}{CHOH} . \underset{3}{CHOH} . \underset{4}{CHOH} . \underset{5}{CHOH} . \underset{6}{CH_2OH}$$

einwirkt, so werden wahrscheinlich die mit den Kohlenstoffatomen 2, 3, 5, 6 verbundenen Sauerstoffatome leichter, d. h. eher hinweggenommen, als das mit dem 4. Kohlenstoffatom verbundene Sauerstoffatom und, wenn diese Annahme richtig ist, sind alle Bedingungen zur Bildung eines Lactons gegeben, welches seinerseits gegen kochende

---

[1]) Ueber die Konstitution der sog. Kohlenhydrate. Tübingen, 1871.

[2]) Zts. d. Ver. f. Rübenz.-Ind., 24, 328. — N. Zts. f. Rübenz.-Ind., 7, 216. Diese Berichte XVI, 3010.

[3]) Hoenig, Sitzb. d. Wien. Akad. 78. Bd., II. Abth., 707.

[4]) de la Motte, diese Berichte XII, 1572. — S. auch Ch. John Bell ibid. 1272 bezw. Bode, Ann. Chem. Pharm. 132, 95. — Marquardt, diese Berichte II, 385. — Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 165, 263.

Jodwasserstoffsäure sehr resistent ist. Das Experiment hat nun gezeigt, dass bei der Reduktion der Gluconsäure in der That höchstens Spuren von Capronsäure, dagegen beträchtliche Mengen von Caprolacton gebildet werden.

Darstellung der Gluconsäure.

Die Gluconsäure haben wir im Princip nach der Methode dargestellt, welche der Eine von uns vor mehreren Jahren mittheilte[1]). Wiederholte Versuche haben jedoch zu mehrfachen Verbesserungen des Verfahrens geführt, so dass jetzt die folgende Art der Ausführung als die beste erscheint:

Eine kalte Lösung von 1 Th. Stärkezucker in 5 Th. Wasser wird mit 2 Th. Brom versetzt und unter häufigem Umschütteln bis zum völligen Verschwinden des flüssigen Broms stehen gelassen, was bei Anwendung von 100 g Stärkezucker regelmässig nach 30 bis 36 Stunden der Fall sein wird. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren über freier Flamme, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist und die Lösung eine helle goldgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man auf ein bestimmtes (am besten auf das ursprüngliche) Volumen, bestimmt in einem abgemessenen Theile der Flüssigkeit den Bromgehalt derselben, berechnet hieraus, wieviel kohlensaures Blei zur Neutralisation der gesammten Bromwasserstoffsäure nöthig ist, und fügt diese Quantität[2]) von Bleicarbonat in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen, kalten Flüssigkeit, welche hierauf in eine Schaale gespült und über freiem Feuer bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens verdampft wird. Die erkaltete Flüssigkeit lässt man noch 24 Stunden im kalten Raume stehen, filtrirt sie dann von ausgeschiedenem Bromblei ab und wäscht letzteres mit möglichst wenig kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, mit aufgeschlämmtem Silberoxyd versetzt, bis das noch vorhandene Brom völlig ausgefällt ist, und abermals filtrirt. Nachdem die geringe Menge des gelösten Silbers und Bleis durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, kocht man die Lösung der freien Gluconsäure mit kohlensaurem Kalk und reinigt das beim Erkalten der concentrirten Lösung sich ausscheidende Kalksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. 100 g gewöhnlicher Stärkezucker liefern nach obigem Verfahren circa 70 g rohes Kalksalz.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 182.

[2]) Wendet man mehr kohlensaures Blei an als der vorhandenen Bromwasserstoffsäure entspricht, so krystallisirt selbst aus der stark concentrirten Lösung nur relativ wenig Bromblei aus, offenbar weil das letztere mit gluconsaurem Blei ein leicht lösliches Doppelsalz bildet.

Die Zusammensetzung des aus rein wässeriger Lösung krystallisirten, über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrockneten Kalksalzes wurde in Uebereinstimmung mit früheren Analysen [1]) der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ entsprechend gefunden:

1) 0.1811 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes lieferten 0.0238 g CaO.

2) 0.2643 g gaben 0.0345 g CaO.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$	Gefunden I.	Gefunden II.
CaO	13.02	13.14	13.05

Das reine Kalksalz wurde dann durch die äquivalente Menge Oxalsäure zersetzt, die filtrirte Lösung zur Syrupsconsistenz verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei (wahrscheinlich auch schon beim Kochen bezw. Eindampfen der wässerigen Lösung) verwandelt sich aber ein Theil der Gluconsäure in ein neutral reagirendes Anhydrid (Lacton). Geht man nämlich von einer genau abgewogenen Menge getrockneten gluconsauren Kalkes aus und titrirt die wässerige Lösung des in obiger Weise erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes, welcher aus reiner Gluconsäure bestehen sollte, mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge, so verschwindet die saure Reaktion der Flüssigkeit lange bevor die berechnete Menge von Kalihydrat verbraucht wurde. Lässt man dann weiter Kalilauge zufliessen, so bleibt die Lösung noch einige Zeit neutral und wird erst dann alkalisch, wenn mehr als die berechnete Menge zugegefügt worden ist. Ein in dieser Weise durchgeführter Versuch, bei welchem das Verschwinden der sauren Reaktion durch Tüpfelprobe mit em-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 184. — Die Angabe Herzfeld's (Ann. Chem. Pharm. 220, 344), dass der gluconsaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser enthalte, ist nur richtig in Bezug auf das Salz, welches nach Herzfeld's Verfahren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt auch ich der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
CaO	12.50	12.61	12.58

Entschieden unrichtig ist dagegen die Behauptung Herzfeld's, dass die früher (l. c.) von mir mitgetheilte Elementaranalyse »ebensogut für die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$ stimmt.«

Herzfeld hat auch noch in anderer Beziehung den Inhalt meiner früheren Mittheilung unrichtig wiedergegeben. So habe ich z. B. niemals die »Bromverbindung (der Dextrose) durch kohlensaure Salze der alkalischen Erden zersetzt«, sondern vielmehr den Nachweis geliefert, dass eine solche Bromverbindung bei der Darstellung der Gluconsäure überhaupt nicht entsteht. Ferner habe ich nirgends angegeben, dass die Alkalisalze der Gluconsäure amorph seien, da ich nie den Versuch machte, dieselbe in fester Form zu erhalten.

Kiliani.

pfindlichem Lackmuspapier ermittelt wurde, ergab das Resultat, dass nach 6 tägigem Stehen über Schwefelsäure ungefähr die Hälfte der Gluconsäure in das neutrale Anhydrid verwandelt war[1]).

Reduktion der Gluconsäure bezw. ihres Anhydrids durch concentrirte Jodwasserstoffsäure.

1 Theil der über Schwefelsäure getrockneten Gluconsäure wurde mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und $^2/_5$ Theilen rothen Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit konnte man im Kühler und am Hals des Kolbens das Auftreten von Oeltröpfchen beobachten, welche sich in der Jodwasserstoffsäure wieder auflösten, sobald sie in den wärmeren Theil des Kolbens zurückflossen. Nach 7stündigem Kochen wurde die von freiem Jod stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich auch etwas braune, harzige Masse befand, in eine Retorte gebracht, mit frischem Phosphor versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das nicht ganz klare, von freiem Jod schwach gefärbte Destillat enthielt nur Spuren von freier Säure (wahrscheinlich Jodwasserstoffsäure). Dasselbe wurde durch schweflige Säure entfärbt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, mit Kochsalz übersättigt und dann mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren verblieb ein roth gefärbtes Oel[2]) von schwachem und pfeffermünzartigem Geruche, dessen kalt gesättigte, wässerige Lösung bei schwachem Erwärmen milchig getrübt, bei stärkerem Erhitzen aber wieder klar wurde. Auf Zusatz von festem, kohlensaurem Kalium zu der wässerigen Lösung schied sich das Oel sofort wieder auf der Oberfläche ab. Demnach war das Oel in der Hauptsache unzweifelhaft ein Lacton; allein es enthielt auch eine geringe Menge einer jodhaltigen Verbindung: Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber schied sich Jodsilber aus, bei dem Versuche, das mit Potasche getrocknete Oel zu destilliren, traten Joddämpfe auf, und eine Jodbestimmung [ausgeführt nach Kekulé[3])] ergab einen Gehalt von 2 pCt. Jod. Behufs Entfernung des Jods wurde nun das rohe Oel mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Als nach einstündigem Erhitzen der grösste Theil des Oeles aufgelöst und die Flüssigkeit völlig farblos geworden war, wurde dieselbe mit Wasserdampf destillirt. Das aus dem Destillate in oben beschriebener Weise isolirte Lacton war nun

[1]) Habermann (Ann. Chem. Pharm. 172, 15) beobachtete schon vor längerer Zeit in einem Präparate von reiner Gluconsäure, welche über ein Jahr lang syrupös geblieben war, die Bildung von Krystallen und zog daraus den Schluss, dass die Gluconsäure, »wenngleich sehr schwer, doch krystallisirbar sei«. Ich halte es für wahrscheinlicher, dass jene Krystalle das reine Lacton der Gluconsäure waren. Kiliani.

[2]) 29 g Gluconsäure lieferten 6 g rohes Oel.

[3]) Ann. Chem. Pharm. I. Suppl. 340.

jodfrei; nach dem Trocknen mit frisch geglühtem, kohlensaurem Kalium destillirte es bis auf einen sehr kleinen Rest constant bei 220° (corrigirt).

Die Analyse des bei 220° übergegangenen, farblosen Oeles, welches in einer Kältemischung nicht fest wurde, ergab folgende Resultate:

0.1239 g Substanz lieferten 0.285 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	62.73 pCt.
H	8.77	9.12 »

Aus dem Lacton wurde in bekannter Weise das Barytsalz der entsprechenden Oxycapronsäure dargestellt. Dasselbe hinterbleibt bei dem Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure als amorphe, gummiartige Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und äusserst hygroskopisch ist, so dass sie nach kurzem Liegen an der Luft klebrig wird.

0.206 g des zuerst über Schwefelsäure und schliesslich bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0.1022 g CO_3Ba.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.33	34.46 pCt.

Die angeführten Eigenschaften des bei der Reduktion der Gluconsäure entstandenen Lactons, namentlich aber sein hoher Siedepunkt zeigen auf das Bestimmteste, dass dasselbe identisch ist mit dem von Fittig und Hjelt[1]) beschriebenen normalen Caprolacton.

Wir haben schliesslich auch noch versucht, das Lacton in normale Capronsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g des rohen Oeles mit 20 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 2 g rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre zeigte sich kein Druck. Die Jodwasserstoffsäure war fast farblos, auf derselben befand sich eine sehr kleine Schicht eines farblosen Oeles. Der gesammte Röhreninhalt wurde nun unter Zusatz von frischem Phosphor der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei anfangs in ziemlicher Menge Oeltröpfchen übergingen, welche sich theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils am Boden der Flasche ansammelten. Da das farblose Destillat auch etwas Jodwasserstoffsäure enthielt, wurde es nochmals mit Wasserdampf destillirt. Das so erhaltene zweite, völlig jodfreie Destillat wurde zuerst mit überschüssigem kohlensaurem Kalk und dann mit Aether geschüttelt, wodurch ein grosser Theil des Lactons wieder gewonnen wurde. Die mit Aether extrahirte, wässerige Lösung, welche die gesuchte Capronsäure als Kalksalz enthalten musste, wurde eingedampft bis zur Bildung einer Krystallhaut. Nach völligem Erkalten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 67.

der Flüssigkeit hatte sich das Kalksalz in glänzenden Blättchen ausgeschieden, deren Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0.0725 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° C. 0.0046 g Wasser.

II. 0.068 g des bei 120° C. getrockneten Salzes lieferten 0.0142 g CaO.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	6.25	6.34 pCt.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
CaO	20.74	20.88 pCt.

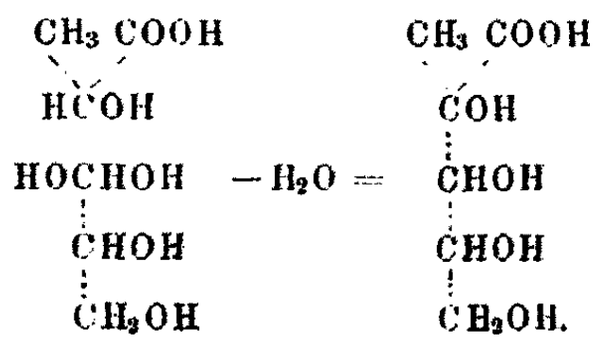
Das analysirte Salz ist also in der That identisch mit dem Kalksalze der normalen Capronsäure; unter den oben angeführten Bedingungen war jedoch nur ein sehr kleiner Antheil des Lactons in diese Säure umgewandelt worden, so dass wir auf eine weitere Untersuchung derselben verzichten mussten. Wir konnten nur noch constatiren, dass überschüssige Salzsäure aus der wässerigen Lösung des Kalksalzes sofort ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes Oel von dem charakteristischen Geruche der Capronsäure ausscheidet.

Jedenfalls ist aber durch die Untersuchung des Lactons und durch die Analyse des capronsauren Kalks der directe Beweis geliefert, dass die Gluconsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält. Das Gleiche gilt dann auch für die Dextrose [1]), welche ja durch einen ganz glatt

[1]) Bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Dextrose entsteht bekanntlich neben anderen Produkten Saccharinsäure, welche keine normale Kohlenstoffkette besitzt (s. Liebig's Ann. 218, 373). Die Saccharinsäure ist aber jedenfalls nur ein secundäres Produkt jenes complicirten Processes. Nencki und Sieber (Journ. f. pr. Ch. [N. F.] 26, 5) vermuthen, dass die Dextrose durch die Einwirkung von ätzenden Alkalien bei Luftausschluss zunächst in Milchsäure und das Hydrat des Glycerinaldehyds gespalten wird:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_3H_6O_3 + C_3H_8O_4.$$

Sollte es nun gelingen, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen bezw. unter den Reaktionsprodukten den Glycerinaldehyd (oder eventuell Glycerinsäure) aufzufinden, so wäre damit wohl auch die Bildung der Saccharinsäure erklärt, da diese als Condensationsprodukt jener beiden zuerst gebildeten Substanzen erscheint:



Allerdings habe ich (schon vor 1½ Jahren) unter den Produkten, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose entstehen, vergeblich nach Saccharin und Glycerinsäure gesucht. Kiliani.

verlaufenden Oxydationsprocess fast quantitativ in jene Säure umgewandelt wird. Zugleich bildet die Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton aber auch eine wesentliche Stütze der eingangs erwähnten, von Fittig aufgestellten Constitutionsformel.

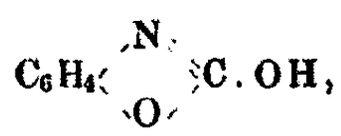
München, den 25. Mai 1884.

---

320. Oskar Widman: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf die Amidooxypropylbenzoësäure.

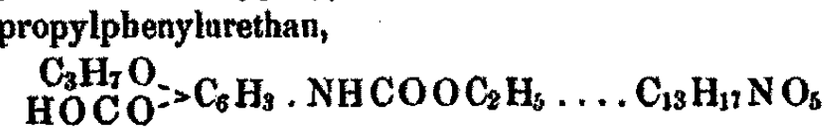
(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn die Amidooxypropylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, ensteht, wie ich in einer früheren Mittheilung[1]) gezeigt habe, eine Base, Methylcumazonsäure genannt. In voller Uebereinstimmung mit dieser Reaktion wird die mit der Methylcumazonsäure analoge Verbindung Aethenylamidophenol gebildet, wenn das Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid behandelt wird[2]). Nun hat Groenvik[3]) schon 1875 das Orthoamidophenol mit Chlorameisensäureäther behandelt und dabei ein Oxyphenylurethan, $HO.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, erhalten, das bei der Destillation Alkohol abgiebt und in eine Verbindung übergeht, die er zwar als »Oxycarbanil« auffasst, die aber, wie Kalckhoff[4]) neuerdings nachgewiesen hat, als ein Oxycarbamidophenol,



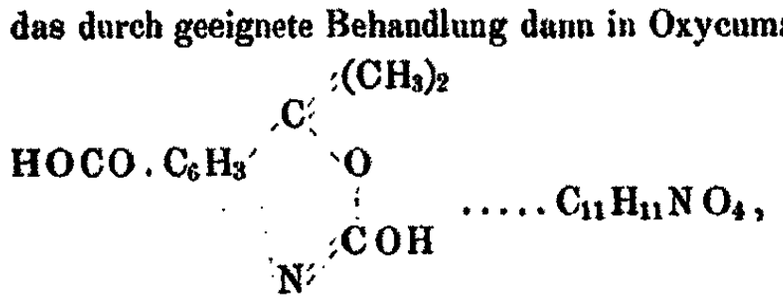
$$C_6H_4 \begin{cases} N \\ O \end{cases} C.OH,$$

aufgefasst werden muss. Man könnte darum erwarten, durch die Behandlung der Amidooxypropylbenzoësäure mit Chlorameisensäureäther ein Oxypropylphenylurethan,



$$\begin{matrix} C_3H_7O \\ HOCO \end{matrix} \Big\rangle C_6H_3.NHCOOC_2H_5 \ldots C_{13}H_{17}NO_5$$

zu erhalten, das durch geeignete Behandlung dann in Oxycumazonsäure,



$$HOCO.C_6H_3 \begin{cases} C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ O \end{cases} \\ N \end{cases} COH \ldots\ldots C_{11}H_{11}NO_4,$$

[1]) Diese Berichte XVI, 2576.

[2]) Diese Berichte IX, 1524.

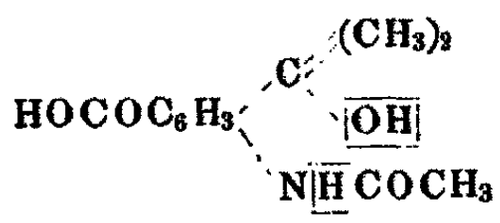
[3]) E. Grönvik, An Chlorkolsyreethers inverkan pä Amidophenol, Helsingfors 1875.

[4]) Diese Berichte XVI, 1828.

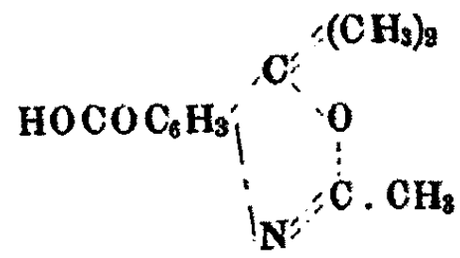
möglicher Weise übergeführt werden könnte, zwar nicht durch Destillation, vielleicht aber durch Einwirkung von Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{17}NO_5 = C_{11}H_{11}NO_4 + HOC_2H_5.$$

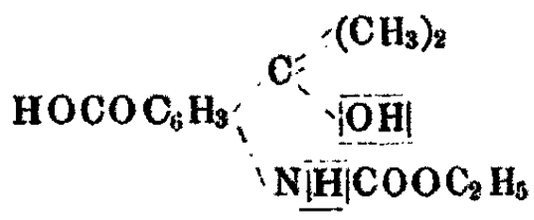
In dieser Absicht habe ich die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Amidooxypropylbenzoësäure untersucht. Es hat sich indessen gezeigt, dass das Oxypropylcarboxylphenylurethan bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nicht in Oxycumazonsäure übergeht, wie man es erwarten konnte, nicht nur zufolge der eben erwähnten Analogie mit Oxyphenylurethan, sondern auch zufolge der Analogie mit der Acetamidooxypropylbenzoësäure, die sehr leicht bei der Behandlung mit Salzsäure Methylcumazonsäure giebt:



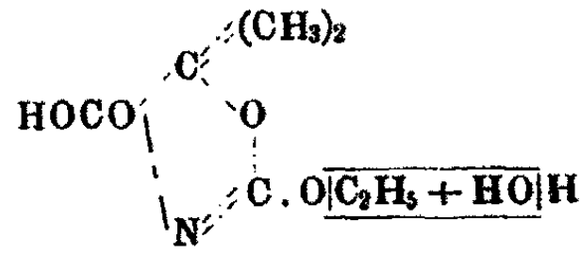
Acetamidooxypropylbenzoësäure.



Methylcumazonsäure.

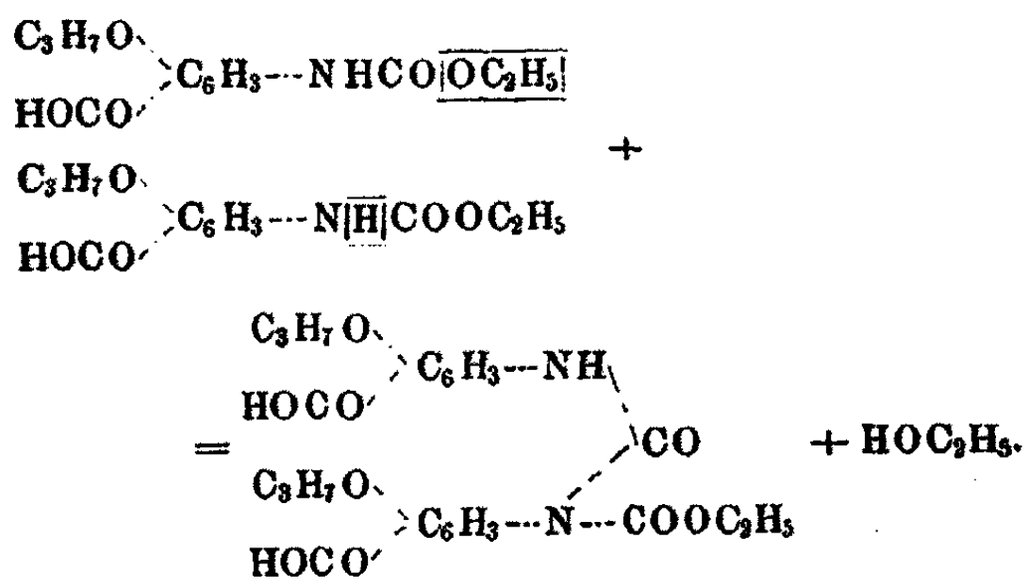


Oxypropylcarboxylphenylurethan.

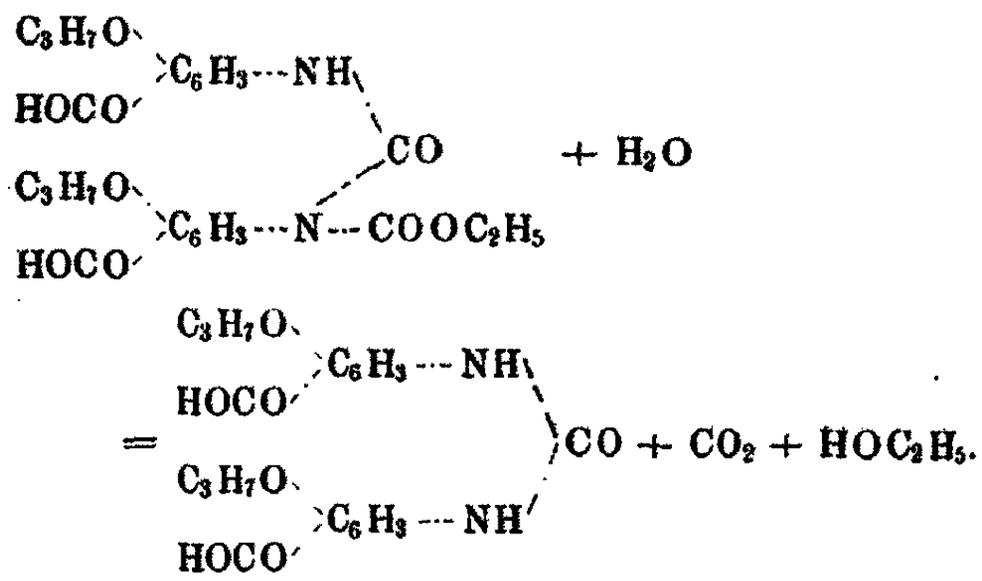


(Oxycumazonsäure).

Die Reaktion verläuft in der That so, dass der Chlorwasserstoff freilich ein Molekül Alkohol, nicht aber aus einem, sondern aus zwei Molekülen Urethan abspaltet, so, dass in erster Linie ein Dioxypropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthyläther gebildet wird:



Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorwasserstoff wird 1 Molekül Wasser aufgenommen, indem Kohlensäure und Alkohol abgeschieden wird und die Reaktion einen Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff giebt:



Oxypropylcarboxylphenylurethan.

Wenn reine Amidooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Chlorameisensäureäther übergegossen wird, tritt keine sichtbare Reaktion, nicht einmal bei Gegenwart von Zinkstaub ein. Wird das Gemisch einige Augenblicke zum Kochen erwärmt, so erstarrt es bald, auch dann aber wird Chlorwasserstoff nicht entwickelt — mindestens ist eine Gasentwickelung nicht zu bemerken. Wird indessen die erstarrte Masse mehrere Stunden in Ruhe gelassen, bis der Ueberschuss von Chlorameisensäureäther durch freiwilliges Verdampfen weggegangen ist, so kann das Produkt auf das Urethan verarbeitet werden. Für Reinigung der Substanz eignet sich als Lösungsmittel gewöhnliche 50procentige Essigsäure am besten. Nach zwei Umkrystallisationen ist die Substanz ganz rein. Die Ausbeute fällt auch auf diese Weise ziemlich befriedigend aus.

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	58.43	58.42 pCt.
H_{17}	17	6.36	6.74 »
N	14	5.24	5.67 »
O_5	80	29.97	— »
	267	100.00.	

Die Verbindung krystallisirt aus einer Essigsäurelösung in schönen, farblosen, platten Nadeln oder Prismen mit zugespitzten Enden, welche bei 167° C. unter starker Gasentwickelung schmelzen, wonach die Verbindung glasig erstarrt. Sie ist in kochender Essigsäure leicht, in kalter schwer löslich. In kochendem Wasser wird sie sehr schwer

unter Abscheidung eines Oeles gelöst. Nach mehreren Tagen setzt die Wasserlösung, die bei der Abkühlung gleich milchig wird, undeutlich entwickelte Krystalle ab. In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich. Obwohl keine deutliche Chlorwasserstoffentwickelung bei der Bildung sich wahrnehmen liess, muss man wohl jedoch annehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

$$C_{10}H_{11}O_3 . NH_2 + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_{10}H_{11}O_3 . NHCOOC_2H_5.$$

Dioxypropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthyläther.

Da ich anfangs zufolge ausgebliebener Chlorwasserstoffentwickelung annahm, dass der Chlorameisensäureäther nicht auf die Amidooxypropylbenzoësäure reagirte, liess ich die beiden Körper aufeinander in zugeschmolzenen Glasröhren reagiren. Dieser Versuch führte zur Bildung des vorliegenden Körpers.

Die Amidosäure wurde mit einem Ueberschusse von Chlorameisensäureäther während 2 Stunden auf 120—130° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres liess sich ein starker Druck erkennen und Chlorwasserstoff strömte massenhaft heraus. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser gemischt und die Mischung zur Trockne im Wasserbade verdampft. Dieses Verfahren wurde bis zur völligen Vertreibung des Chlorameisensäureäthers wiederholt. Ein fester Körper blieb übrig, der nicht unter 300° C. schmolz und sich in Alkohol sehr langsam löste und in Benzol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war. Die Substanz wurde mit viel Wasser ausgekocht, um darin lösliche Nebenprodukte zu entfernen. Bei einer Bereitung wurde der Körper durch zwei Umkrystallisationen aus Alkohol gereinigt, woraus er sich sehr langsam in kleinen, undeutlichen Krystallen abschied; bei einer anderen aber durch Umkrystallisationen aus kochender Essigsäure, woraus er ebenso nur sehr langsam krystallisirt. Die Analyse 1 ist mit Präparat aus jener, 2 mit solchem aus dieser Bereitung ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.01	59.32	58.91	pCt.
H	5.74	5.98	5.90	»

Die Verbindung krystallisirt aus Essigsäure in schönen, glänzenden Tafeln, die bei 300° C. noch nicht schmelzen. Bei grösserer Erhitzung schmilzt der Körper unter starker Gasentwickelung und erstarrt bei der Abkühlung in Krystallen. Die Verbindung ist in Kalilauge löslich, fällt aber bei Zusatz von Salzsäure als ein weisser Niederschlag heraus. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist sie auch beim Kochen unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich sehr leicht und Wasser schlägt aus der Lösung einen Körper nieder,

der in rauchender Salzsäure, besonders in der Wärme, leicht löslich ist und auch beim Erkalten in Lösung bleibt. Wird er mit gewöhnlicher Salzsäure gekocht, so löst er sich auf, krystallisirt aber beim Erkalten in sehr kleinen, kurzen Prismen heraus. Der Körper gleicht der folgenden Verbindung und ist wahrscheinlich mit ihr identisch.

Das Allophansäurederivat wird nicht von salpetriger Säure, auch nicht beim Kochen, angegriffen.

Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff.

Bei mehreren Versuchen die Amidoxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Chlorameisensäureäther längere Zeit (4 Stunden oder länger) auf 115—130° C. zu erhitzen, explodirten die Röhren immer. Wenn sie auch nicht während der Erhitzung zersprungen waren, gelang es mir doch niemals sie zu öffnen, ohne dass eine gewaltige Explosion mit totalem Verlust des Materials eintrat. Einleuchtend hatte eine secundäre Reaktion mit starker Gasentwickelung während der letzten Hälfte der Erhitzung stattgefunden. Diese Reaktion war wahrscheinlich von dem durch die erstere gebildeten Chlorwasserstoff veranlasst worden. Um den Verlauf dieser Reaktion studiren zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde während 4 Stunden mit einem Ueberschusse von Chlorameisensäureäther am Rückflusskühler gekocht. Chlorwasserstoff wurde langsam, aber reichlich entwickelt. Das Produkt wurde zur Trockne im Wasserbade verdampft und der Rückstand vielmals nach Zusatz von Wasser und später von Alkohol abgetrieben. Nachher blieb eine in der Wärme schmierige, halbflüssige Masse zurück, die beim Erkalten grösstentheils erstarrte. Dieselbe wurde mit Aether behandelt, der das Oel aufnahm und ein weisses, hochschmelzendes Pulver ungelöst lieferte. Dieses wurde nun mit rauchender Salzsäure gekocht, worin es sich langsam unter Gasentwickelung löst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, bis der Chlorwasserstoff weggegangen war, und der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht. Das Ungelöste wurde aus kochender Essigsäure krystallisirt und ergab so das reine Harnstoffderivat.

	Berechnet		Gefunden
C_{21}	252	60.58	60.59 pCt.
H_{24}	24	5.77	5.93 »
N_2	28	6.73	6.44 »
O_7	112	26.92	— »
	416	100.00.	

Die Verbindung krystallisirt langsam aus Essigsäure in äusserst kleinen, glänzenden, kurzen Prismen oder Rhomboëdern, die bei sehr

hoher Temperatur schmelzen. Sie ist in kochender Essigsäure schwer löslich.

Bemerkenswerth ist, dass die Oxypropylgruppe in keiner von diesen Verbindungen durch Einwirkung von Salzsäure in die ungesättigte Propenylgruppe übergeführt wird.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1884.

---

321. A. Potilitzin: Ueber die Verdrängung des Chlors durch das Brom und über die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verdrängung des Chlors durch das Brom vollzieht sich, wie es meine Versuche gezeigt haben [1]), nach einer einfachen Regel. Diese Regel besteht darin, dass bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreie Chlormetalle im äquivalenten Verhältnisse und beim Erwärmen, die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors den Atomgewichten der Metalle direkt und den Quadraten ihrer Werthigkeiten umgekehrt proportional ist. Es ist also:

$$\frac{A}{BE^2} = \text{Const.},$$

wo A das Atomgewicht des Metalls, auf dessen Chlorverbindung das Brom einwirkt, B die Quantität des verdrängten Chlors in Procenten und E die Werthigkeit des Metalls bezeichnet.

Diese Regel ist das Resultat von Versuchen mit den Halogenverbindungen von 12 Elementen, deren Werthigkeiten zwischen 1 und 6 und deren Atomgewichte zwischen 7 und 207 variirten. Um die Regel noch weiter zu bestätigen und zu verallgemeinern, schien es mir von Interesse zu sein, dieselbe durch Versuche mit den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und gleichen Werthigkeiten zu prüfen. Folgt die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors der angeführten Regel und ist dieselbe nur durch das Atomgewicht und die Werthigkeit der Elemente bedingt, so muss sie bei den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und Werthigkeiten dieselbe bleiben.

Ich wählte zu Versuchen in dieser Richtung die Chlorverbindungen des Nickels und des Kobalts. Sie gehören zum Typus RX_2, sind

---

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. B. 8, S. 193; B. 11, S. 413; B. 13, S. 183, 289 und 413.

ziemlich beständig und vereinigen sich nicht mit Chlor oder Brom beim Erwärmen mit denselben.

I. Die Chlorüre des Nickels und des Kobalts wurden auf folgende Weise dargestellt. Die käuflichen Metalle wurden fein gepulvert und dann in einer schwer schmelzbaren Glasröhre in einem langsamen Strome von trockenem Chlor erwärmt. Es bilden sich hierbei beide Metallchlorüre in der Form zusammengebackener Krystallmassen, welche an der Oberfläche mit einzelnen schuppigen Krystallen besetzt sind. Beide Metallchlorüre, und besonders das Kobaltchlorür, sind sehr schwer flüchtig und sublimiren kaum, selbst in einem Chlorstrome, wodurch es möglich wird, andere Metalle, wie Eisen, Kupfer, Arsen, deren Chlorverbindungen sich leicht beim Erwärmen in einem Chlorstrome verflüchtigen und in das kältere Ende der Röhre sublimiren, zu beseitigen. Wird die zusammengebackene Masse der Chlorüre des Nickels und Kobalts gepulvert, wieder im Chlorstrome erwärmt, und dieses mehrere Male wiederholt, so gelingt es, die in den käuflichen Metallen das Nickel und das Kobalt begleitenden anderen Metalle vollständig zu entfernen.

Das so erhaltene wasserfreie Kobaltchlorür bildet durchsichtige blaue Krystallschuppen. Beim Liegen an der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an und werden dabei erst violett, dann rosenroth und undurchsichtig. Wasser wirkt auf dieselben nicht sofort, sondern nur allmählich ein; sie färben sich hierbei rosenroth und werden dann gelöst.

Das wasserfreie Nickelchlorür wird erhalten in Form von goldgelben Krystallen mit einem Metallreflex. An der Luft können diese Krystalle tagelang ohne sichtbare Veränderung liegen; sie erlangen hierbei nur ein fettes Anfühlen und werden leichter löslich in Wasser. Bei sehr langem Verweilen in feuchter Luft werden die Krystalle erst citronengelb und endlich grün. Kaltes Wasser wirkt auf das wasserfreie Nickelchlorür viel langsamer ein, als auf das Kobaltchlorür; beim Kochen vollzieht sich die Auflösung schneller, erfordert aber auch hierbei eine gewisse Zeit.

Da bei dem beschriebenen Verfahren die Metallchlorüre sich zu einer festen Masse zusammenbacken und da in der Mitte dieser Masse stets eine kleine Menge des von Chlor nicht angegriffenen Metallpulvers zurückbleibt, so wurden sie zur vollständigen Reinigung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die so erhaltenen Hydrate der Chlorüre wurden getrocknet, erst über Schwefelsäure, dann im Luftbade bei 100°, und endlich wurden die letzten Spuren des Wassers durch vorsichtiges Erwärmen in einem Strome von Chlorwasserstoff und Chlor entfernt.[1])

---

[1]) Beim Trocknen an der Luft bei 120° wird ein Theil des Chlors durch Sauerstoff ersetzt (diese Berichte XVII, 276).

Die Versuche über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorüren des Nickels und des Kobalts wurden, wie auch früher, in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Um die Gegenwart von Feuchtigkeit und von Atmosphärensauerstoff, welcher beim Erwärmen theilweise das Chlor aus den Chlorüren des Nickels und des Kobalts verdrängt, zu vermeiden, wurde das zum Versuch bestimmte schwer schmelzbare Glasrohr vorläufig mit trockener Kohlensäure gefüllt und dann in dasselbe das Schiffchen mit dem abgewogenen Metallchlorür und das die äquivalente Menge Brom enthaltende Glaskügelchen eingeführt. Das eine breitere Ende der Röhre wurde hierauf sofort zugeschmolzen, dann durch das andere, zu einer Capillare ausgezogene Ende das Gas in der Röhre vermittelst einer Luftpumpe verdünnt und endlich bei einem Gasdrucke von 100—150 mm in der Röhre die Kapillare zugeschmolzen. Die so vorbereitete Röhre wurde auf einem Gasofen bis ungefähr 400° erwärmt. Die Dauer des Erwärmens blieb bei allen Versuchen dieselbe und betrug ungefähr 2 Stunden. Folgende Resultate wurden bei den Versuchen erhalten:

1. $CoCl_2 + Br_2$. Genommen $CoCl_2$ 0.232 g und die äquivalente Brommenge 0.2855 g. Der Gewichtsverlust von 0.405 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.005 g. Es wurden also 4.03 pCt. Chlor verdrängt.

2. Genommen $CoCl_2$ 0.225 g und die äquivalente Brommenge 0.277 g. Der Gewichtsverlust von 0.4275 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.005 g. Verdrängt wurde also 3.81 pCt. Chlor.

3. Genommen $CoCl_2$ 0.4945 g und die äquivalente Brommenge 0.6085 g. Der Gewichtsverlust von 0.904 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.011 g. Es wurde also verdrängt 3.97 pCt. Chlor.

4. Genommen $CoCl_2$ 0.4755 g und die äquivalente Brommenge 0.5852 g. Der Gewichtsverlust von 0.956 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.011 g. Es wurde also verdrängt 3.75 pCt. Chlor.

5. Genommen $CoCl_2$ 0.5605 g und die äquivalente Brommenge 0.6898 g. Der Gewichtsverlust von 1.0935 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.012 g. Es wurde also verdrängt 3.57 pCt. Chlor.

Im Mittel aus 5 Versuchen wird durch Brom aus dem Kobaltchlorür 3.82 pCt. Chlor verdrängt.

1. $NiCl_2 + Br_2$. Genommen $NiCl_2$ 0.214 g und die äquivalente Brommenge 0.263 g. Der Gewichtsverlust des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug auf 0.369 g 0.0045 g. Es wurde also verdrängt 3.98 pCt.

2. Genommen $NiCl_2$ 0.2745 g und die äquivalente Brommenge 0.334 g. Der Gewichtsverlust von 0.5355 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.0055 g. Es wurde also verdrängt 3.34 pCt. Chlor.

Im Mittel wird durch Brom aus dem Nickelchlorür 3,62 pCt. Chlor verdrängt.

Es sind also die Quantitäten des Chlors, welche durch das Brom in den Chlorüren der beiden Metalle von gleichem Atomgewicht und gleichen Typen, RCl_2, verdrängt werden, fast gleich. Bei der Einwirkung einer äquivalenten Brommenge wird im Kobaltchlorür 3.82 pCt. Chlor und im Nickelchlorür 3.66 pCt. Chlor verdrängt[1]). Das allgemein acceptirte Atomgewicht des Nickels und des Kobalts ist 59 und die Werthigkeit ihrer Oxydule ist gleich 2; folglich müssen diese Metalle zufolge der oben angeführten Regel ihren Platz zwischen dem Calcium und dem Strontium, mit den Atomgewichten 40 und 87, einnehmen. Die Procente des in den Chlorüren des Nickels und des Kobalts verdrängten Chlors, berechnet nach der Formel $\frac{A}{BE^2}$ = Const., relativ zum Strontium, betragen 3.53, was auch nahe mit den in den Versuchen gefundenen Werthen übereinstimmt.[2])

II. Bei der Vereinigung mit den Metallen entwickelt das Chlor mehr Wärme als das Brom. Ich habe deshalb zu seiner Zeit darauf hingewiesen, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom auf Grund der Regel vom Maximum der Arbeit nicht vorauszusehen ist, und dieser Regel widerstreitet. Um diese Verdrängungserscheinungen mit dem dritten thermochemischen Grundsatz in Uebereinstimmung zu bringen, müsste man zulassen, dass entweder die Chlormetalle sich bei der Versuchstemperatur zersetzen, oder dass sich bei diesen Bedingungen Chlorbrom und irgend welche andere Nebenpropukte entstehen, bei deren Bildung Wärme frei wird. Gemäss der ersten Voraussetzung müsste man annehmen, dass bei einer Temperatur von 400—500°, oder sogar schon bei 200—300°, bei welcher das Brom auf die trockenen Chloride des Kaliums, Natriums-, Baryums und

---

[1]) Die Verdrängungsprocente sind für das Nickelchlorür etwas kleiner, als für das Kobaltchlorür, und dieses wiederholt sich bei allen Versuchen. Nach den Bestimmungen von Lee, Schneider und Sommaruga ist das Atomgewicht des Nickels 58.0, also etwas kleiner als das Atomgewicht des Kobalts, 59. Vielleicht erklärt dieses den in den Versuchen gefundenen Unterschied in den Verdrängungsprocenten.

[2]) Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Temperatur, auf welche bei diesen Versuchen erwärmt wurde, etwas niedriger war, als bei den früheren Versuchen mit den anderen Metallen. Beim stärkeren Erwärmen ist nämlich die Einwirkung des in der Röhre zurückgebliebenen Atmosphärensauerstoffs und der Feuchtigkeit so bedeutend, dass beim Auflösen der Salze, nach der Behandlung mit Brom, im Wasser ein merklicher Niederschlag der Oxyde zurückbleibt. Die Procente des verdrängten Chlors nehmen hierbei etwas zu, jedoch im gleichen Maasse für beide Metalle. Die Bildung von Spuren des Oxyduloxyds des Kobalts konnte übrigens auch in einigen der oben angeführten Versuche bemerkt werden und vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass die gefundenen Verdrängungsprocente für Kobalt und Nickel etwas grösser, als die berechneten sind.

anderer Metalle einwirkt, die Verbindungen dieser Metalle sich in einem Dissociationszustande befinden, was ganz unwahrscheinlich ist. Die Bildung und das Bestehen, gemäss der zweiten Voraussetzung, von Chlorbrom bei einer Temperatur von 450°, eines selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständigen Körpers, anzunehmen, schien mir im höchsten Grade riskant.

Nach der Meinung von Berthelot ist jedoch das Entstehen von Chlorbrom bei den oben bezeichneten Bedingungen nicht nur möglich, sondern es sollen sich hierbei noch Metallperbromide bilden, und dadurch erklärt Berthelot die Verdrängung des Chlors durch das Brom. Nach seinen Bestimmungen[1]) entwickelt das Chlorbrom im flüssigen Zustande bei seiner Bildung 4.6 Cal. (wobei, nach Berthelot, die Hälfte der Moleküle dieser Verbindung schon in der Kälte sich im Dissociationszustande befindet). In einigen Fällen, sagt Berthelot, reicht diese Wärmemenge mit Ueberfluss, um den Energieverlust beim Ersetzen des Chlors durch das Brom zu ergänzen, wie z. B. im Chlorsilber, da der Unterschied der Bildungswärmen von Chlorsilber und von Bromsilber nur 1.5 Cal. beträgt. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Chloriden des Kaliums und des Baryums müsste eine Wärmebindung von 4.6 resp. von 6.8 Cal. auf ein Aequivalent dieser Metalle hervorrufen. Um deshalb diese Reaktion vom Standpunkte der Regel des Arbeitsmaximums zu erklären, nimmt Berthelot an, dass sich hierbei, ausser Chlorbrom, noch die Metallperbromide KBr_3 und $BaBr_6$ bilden. Nach seinen Bestimmungen entwickelt die erste dieser Verbindungen 11.5 Cal., die zweite 20.8 Cal., in wässriger Lösung; im trockenen Zustande werden für die erste Verbindung 10.9 Cal., für die zweite dieselbe Menge, wie in Lösung, angenommen.

Es müssen folglich in beiden Fällen bei der Einwirkung von Brom auf die Chloride des Kaliums und des Baryums (mit den übrigen Metallen hat Berthelot keine Versuche gemacht) Wärmemengen, und namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt werden, da

$$KCl + Br_4 = KBr_3 + BrCl : -4.6 \text{ Cal.} + 4.6 + 10.9 = +10.9 \text{ Cal.}$$
$$BáCl + Br_4 = BáBr_3 + BrCl : -6.8 \text{ Cal} + 4.6 + 10.4 = +8.2 \text{ Cal.}$$

Die Metallperbromide, sowie das Chlorbrom, befinden sich hierbei im Dissociationszustande, und deshalb ist die Einwirkung des Broms begrenzt. Ausserdem weist Berthelot darauf hin, dass sich hierbei noch Doppelsalze bilden, welche durch Erwärmen nicht zerlegt werden und in derselben Richtung, wie die schon erwähnten Verbindungen, wirken. Die Bildung von BáCl . BáBr entwickelt 1.5 Cal. (in der Kälte; KCl . KBr bildet sich unter Absorption von 0.57 Cal. (in der Kälte), doch wird auch diese Wärmeabsorption, nach der Meinung

[1]) C. R. t. 94, S. 1619.

von Berthelot, zu einer Wärmeentwickelung bei der Schmelztemperatur des Chlorkaliums.

In Folge dieser Daten hält Berthelot, welcher vor drei Jahren[1]) geneigt war, die von mir entdeckten Erscheinungen der Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Chlormetallen ganz zu verneinen, jetzt diese Erscheinungen für ganz normal vom Standpunkte des Prin cips des Arbeitsmaximums.

Ohne das von Berthelot beobachtete zu verneinen, kann aber seine Erklärungsweise durchaus nicht acceptirt werden. Es ist erstens schwer zuzulassen, dass so unbeständige Verbindungen, wie das Chlorbrom und die Metallperbromide, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich bilden und bestehen könnten bei 300 bis 450°, d. h. bei den Bedingungen meiner Versuche, namentlich wenn die Ingredienzien in äquivalenten Verhältnissen angewandt sind und die ganze wirkende Brommenge während der ganzen Versuchsdauer sich im Rohre in Dampfform befindet.[2])

Zweitens, nimmt man die Erklärung von Berthelot an, so müsste die Dissociation der Metallperbromide in Gegenwart des grossen Bromüberschusses eine sehr geringe sein und die Reaktion müsste

---

[1]) C. R. t. 90, S. 893. In dieser Abhandlung behauptete Berthelot auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung von Brom auf Chlorkalium, dass eine Verdrängung gar nicht existirt. Seine eigenen späteren Versuche führten ihn aber zu ganz entgegengesetzten Resultaten.

[2]) Berthelot fand bei der Wiederholung meiner Versuche über die Verdrängung des Chlors aus Chlorkalium in äquivalenten Verhältnissen (loc. cit.) nur kaum merkbare Spuren einer Verdrängung. Seine Versuchsform war ähnlich der von mir im Anfange meiner Arbeit angewandten und nur qualitativ. Berthelot erwärmte das Porzellanschiffchen mit Chlorkalium in einer Röhre, an deren beiden Enden zwei Recipienten angekittet waren und destillirte das Brom aus dem einen Recipienten in den anderen über dem Chlorkalium im Schiffchen. Die Recipienten wurden zu diesem Zwecke abwechselnd erwärmt oder abgekühlt. In diesen Versuchen wurde das im äquivalenten Verhältnisse genommene Brom langsam über dem Chlorkalium während einer Viertelstunde destillirt. Es ist einleuchtend, dass bei solchen Versuchsbedingungen die Menge des verdrängten Chlors nur sehr gering sein kann. Mit einem Ueberschusse von Brom fand Berthelot in späteren Versuchen Zahlen, welche gleichfalls geringer, als die von mir gefundenen waren und dieses kann dadurch erklärt werden, dass das Brom über dem Chlorkalium in der Röhre nur zwei und höchstens vier Mal destillirt wurde; während in meinen Versuchen das Chlorkalium, sowie die übrigen Metallchloride, mit den äquivalenten Brommengen 2—2½ Stunden in zugeschmolzenen Röhren erwärmt wurden; die Capacität der Röhren betrug 100—150 ccm und die Luft wurde in den Röhren vor dem Versuche bis auf 100 mm Druck verdünnt. Es blieb also die ganze Brommenge während der ganzen Versuchsdauer in Dampfform in der Röhre. Ebenso wurden die Versuche mit einem Ueber-

proportional der Masse des Broms verlaufen. Der Versuch zeigt aber, dass eine Vermehrung der Brommenge über eine bestimmte Grenze hinaus keinen Einfluss auf die verdrängten Chlorprocente ausübt. Bei den Versuchen mit Chlorbaryum, zum Beispiel, steigen die verdrängten Procente des Chlors regelmässig bei der Vermehrung der wirkenden Brommenge von 1—35 Aequivalenten; bei weiterer Vermehrung werden sie schwankend: bald kleiner, bald grösser. Im Versuche $BaCl + 35\,Br$ erreicht die Verdrängung des Chlors beim Erwärmen während $4^1/_4$ Stunden 40,3 pCt.; im Versuche mit 81 Br und beim Erwärmen während 6 Stunden beträgt die Verdrängung 45,4 pCt. Chlor; mit 100 Br in 8 Stunden werden 40.3 pCt. Chlor verdrängt; dieselbe Menge Brom verdrängt in $4^1/_4$ Stunden 44.6 pCt. und in 6 Stunden 45.0 pCt. Chlor.[1])

Drittens, da der Verlauf der Verdrängung des Chlors durch das Brom durch die Bildung von Verbindungen, welche sich beim Erwärmen zersetzen, bedingt sein soll, so müsste eine Erhöhung der Versuchstemperatur einen entgegengesetzten Einfluss ausüben; d. h. die verdrängten Chlorprocente müssten bei höherer Temperatur kleiner, als bei niedrigerer sein. Der Versuch zeigt gerade das Gegentheil. In meiner Abhandlung »über den Einfluss der Massen bei der gegenseitigen Verdrängung der Halogene«[2]) habe ich Versuche mit den Chloriden des Natriums und des Kaliums bei verschiedenen Temperaturen angeführt. Bei ca. 500° beträgt die Verdrängung des Chlors durch das Brom, wenn sie in äquivalenten Verhältnissen genommen sind, für NaCl 5.5 pCt. (im Mittel), für KCl 9.7 pCt.; bei ca. 350° werden im ersten Salze 2.77 pCt. (im Mittel aus zwei Versuchen), und im zweiten Salze 4.88 pCt. des Chlors verdrängt. Es ist auch hier die Verdrängung proportional den Atomgewichten der Metalle, nur ist ihre absolute Grösse hier kleiner.

Endlich, viertens, kann die Verdrängung des Chlors durch das Brom auf Grund des Princips des Arbeitsmaximums, wie es Berthelot auf die im Dissociationszustande sich befindenden Verbindungen anwendet, dennoch nicht erklärt werden; wenn man auch die Möglichkeit der Bildung der Metallperbromide und des Chlorbroms bei den Versuchsverbindungen zulässt. Die Perbromide des Kaliums und des Baryums befinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Disso-

---

schusse von Brom geleitet. Es ist deshalb leicht verständlich, dass ich in meinen Versuchen eine grössere Menge des verdrängten Chlors fand, als Berthelot in den seinigen. Der Umstand, dass bei den Bedingungen meiner Versuche das Brom die Röhren in Dampfform erfüllte, macht die Annahme der Bildung das Chlorbroms und der Metallperbromide noch unwahrscheinlicher.

[1]) J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. B. 14, 82.

[2]) Diese Berichte XV, 918.

ciationszustande. Ihre Betheiligung bei der Reaktion muss folglich in thermischer Hinsicht dieselbe sein, wie die Betheiligung der Hydrate der Salze, die sich schon in der Kälte zersetzen. Bei der Anwendung der thermochemischen Daten auf die doppelten Zersetzungen der Salze in wässerigen Lösungen schlägt Berthelot vor nur die »beständigen Hydrate« zu berücksichtigen; die Hydrate dagegen, welche sich in der Leere zersetzen und »schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich dissociiren«, sollen sich bei den Reaktionen nicht betheiligen; der Verlauf der Reaktion soll in diesem letzteren Falle nur durch die Bildungswärme der wasserfreien Salze bedingt sein. Diese Ansicht entwickelt Berthelot besonders ausführlich im Kapitel über die Einwirkung der Salzsäure und der Salpetersäure auf Natriumacetat. Die Salzsäure soll noch Berthelot die Essigsäure aus dem Natriumacetat in wässeriger Lösung vollständig verdrängen und hierbei 0.46 Calor. entwickeln. Die »vollständige« Verdrängung der Essigsäure, — welche, beiläufig gesagt, nicht bewiesen ist, ist nur dann möglich, wenn das Natriumacetat in der Lösung theilweise als wasserfreies Salz besteht und wenn sich hierbei kein saures Acetat ($NaC_2H_3O_2\ 2\,C_2H_4O_2$) bildet; anderenfalls würde die Wärmetönung zu Gunsten der Essigsäure sein und die Reaktion würde in umgekehrter Richtung verlaufen, da bei der Bildung des wässerigen Natriumacetats und des sauren Salzes Wärme entwickelt wird, und zwar, um 4.1 Calor. für das wässerige Salz und um 3.2 Calor. für das saure Salz mehr, als bei der Bildung des Natriumchlorids auf Kosten der wässerigen Salzsäure.[1]) Berthelot

[1]) Mecanique chimique. T. II, S. 596 und 597. Siehe auch mein Werk (in russ. Spr.) »Ueber die Methoden zur Bestimmung der chemischen Verwandtschaft.« S. 76 und 77. In diesem Werke befindet sich eine ausführlichere Kritik der Ansichten von Berthelot.

Es sei hierbei bemerkt, dass die Abhandlung von Rathke »Ueber die Principien der Thermochemie« (1881), auf welche sich Helmholtz »Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad.« 1882 und L. Meyer in der letzten Ausgabe des Werkes »die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik« beziehen, erst nach dem Erscheinen meines Werkes »über die Methoden zur Bestimmung der chemischen Affinität«, in welchem dieselben Fragen abgehandelt und dieselben Resultate angeführt werden, erschienen ist. Die in meinem oben citirten Werke (in russischer Sprache im Februar 1880) angeführte Kritik der Principien der Thermochemie ist theilweise das Resultat meiner Arbeiten über die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Metallchloriden. Diese Arbeiten befinden sich in den Berichten der deutsch. chem. Gesellsch. in kurzen Auszügen vom Jahre 1874 an. (Diese B. 7, S. 733a; B. 8, S. 766a; B. 9, S. 1025a; B. 12, S. 2369b.) In der letzten Korrespondenz von 1879, S. 2371 und 2373 sind meine Ansichten über die Bedeutung des Princips des Arbeitsmaximums für die Chemie, über die Beziehungen der »thermischen Aequivalente« zu den Reaktionsgeschwindigkeiten und über die Methode zweier Lösungsmittel ange-

erklärt die verlaufende Reaktion auf folgende Weise: das Hydrat des Natriumacetats, welches auch in der Kälte eine Tendenz zur Dissociation hat, befindet sich in der Lösung in demselben Zustande, wie in der Leere. Eine starke Säure, wie die Salzsäure, oder die Salpetersäure, die zu der Lösung des Natriumacetats im äquivalenten Verhältnisse zugefügt wird, wird zuerst die ganze Menge des wasserfreien Natriumacetats zersetzen, hierauf wird in der Lösung wieder ein Theil des wässerigen Acetats in Wasser und wasserfreies Salz zerfallen und dieses letztere wird nun wieder durch die Salzsäure zersetzt u. s. w., bis das ganze Natriumacetat zersetzt ist und die ganze Menge des Natriums sich mit dem Chlor der Salzsäure vereinigt hat; die Einwirkung geht bis zu Ende, »da bei der Hauptreaktion kein Produkt entsteht, welches sie begrenzen könnte.«

Die Metallperbromide und das Chlorbrom, welche sich schon in der Kälte zersetzen, befinden sich bei 400—500° im Zustande einer fast vollständigen Dissociation, besonders in den Versuchen, wo äquivalente Mengen der Halogene einwirken. Lässt man aber auch die Bildung dieser Verbindungen bei den Versuchsbedingungen zu, so würde man bei dem Baryumsalze, z. B. das System: $BáBr_3 + BáBr + Br + ClBr + Cl$, haben. Gemäss der eben angeführten Meinung von Berthelot, müsste das Chlor, in Folge seines thermischen Uebergewichtes auf das Baryumbromid einwirken und $BáCl + Br$ liefern; das Gleichgewicht würde dabei gestört sein und desshalb müsste sich wieder ein Theil des Baryumperbromids und des Chlorbroms zersetzen und das frei werdende Chlor müsste wieder aus dem Baryumbromid Brom verdrängen u. s. w.; bis zufolge des Princips des Arbeitsmaximums die Reaktion zu Ende geführt wird und bis die ganze Menge des Broms durch das Chlor verdrängt ist, da das sich bildende Baryumchlorid bei den Versuchsbedingungen nicht zersetzt wird. Es muss also, vom thermochemischem Standpunkte aus hier dasselbe vor

---

führt und ausführlicher über diesen Gegenstand in der Korrespondenz im 14. Bande, S. 2044, im 15. Bande, S. 919 und auch in den folgenden Bänden der Berichte. Es wurden also die Resultate über die Bedeutung des Princips des Arbeitsmaximums, zu welchen Rathke 1881 gelangte, von mir schon einige Jahre früher gefunden und durch Versuche gestützt. Ein Jahr früher wurde auch meine Kritik der Theorie von Berthelot und seiner Beweise publizirt. Mein Werk, sowie meine Arbeiten über die gegenseitige Verdrängung der Halogene, über die Verdrängung der Halogene durch Wasserstoff und durch Sauerstoff und über die doppelten Zersetzungen der Salze, und der Salze mit Säuren, welche zur Verification der Regel von Berthelot unternommen und durchgeführt waren, sind also wahrscheinlich Rathke ganz unbekannt geblieben, obgleich sie ausführlich in russischer Sprache und in kurzen Auszügen auch in deutscher und in französischer Sprache publizirt worden sind.

sich gehen, wie bei der Einwirkung der Salzsäure auf eine Lösung des Natriumacetats, und die Verdrängung des Chlors durch das Brom kann also, auch mit Hülfe der Annahme einer Bildung von Zwischenprodukten, der Metallperbromide und des Chlorbroms, gemäss dem Princip des Arbeitsmaximums nicht erklärt werden; man müsste sonst annehmen, dass die Ansichten von Berthelot über die doppelten Zersetzungen der Salze in Lösungen nicht richtig sind und dass auch dort in den Lösungen die Basen sich zwischen den Säuren nicht gemäss den in Abwesenheit des Lösungsmittels direkt für die einzelnen Salze ermittelten thermochemischen Daten vertheilen.

Doch kehren wir zu den Versuchen zurück. Da bei der Bildung der Perbromide und des Chlorbroms aus Brom und den Chloriden des Kaliums und des Baryums im wasserfreien Zustande 10.9 Calor. resp. 8.2 Calor. auf ein Aequivalent, und in Lösungen sogar noch mehr entwickelt werden, so müsste man erwarten, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige, oder fast vollständige ist. Nach den Versuchen von Berthelot werden bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten trocknen Broms auf ein Molekül Silberchlorid in 5 Tagen in der Kälte 4 pCt. Chlor und mit 7 äquivalenten Brom 7.2 pCt. Chlor verdrängt: das Silberchlorid wurde hierbei in Pulverform angewandt und mit dem Brom durchtränkt; zu Ende des Versuches wurde das Brom durch »geringes Erwärmen« entfernt. Bei denselben Bedingungen und in demselben Zeitraume zeigten 1.0382 gr trocknen Kaliumchlorids mit 3 äquivalenten Brom eine Gewichtsvermehrung von 0.0004 g, wogen also 1.0386 g; nach dem Erwärmen des Salzes im Chlorstrome wog es 1.037 g. 0.934 g des Kaliumchlorids und die äquivalente Menge Brom bei denselben Bedingungen lieferten nach dem Verjagen des Broms aus dem Schiffchen durch Erwärmen 0.9365 g. Das trockne Brom verdrängt folglich in der Kälte eine bedeutende Menge des Chlors aus Chlorsilber und eine kaum merkliche Quantität desselben aus Chlorkalium.

Es wirkte jedoch in beiden Fällen, wie es aus den beschriebenen Versuchen ersichtlich ist, das Brom nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch noch beim Erwärmen, während des Verjagens seines Ueberschusses aus dem Schiffchen. Diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dass Berthelot eine so bedeutende Menge des aus dem Silberchlorid in der Kälte verdrängten Chlors gefunden hat. In den Versuchen von Beketow[1]) und in meinen Versuchen ist diese Menge viel geringer.

Beketow fand, dass bei der Einwirkung von 225 Aequivalenten Brom auf trockenes Silberchlorid in der Kälte in 6 Tagen 0.7 pCt. Chlor

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch., B. 13, S. 44.

verdrängt werden. Beketow bemerkt hierbei, dass in den Versuchen, bei denen die Verdrängung eine bedeutendere gefunden wurde, das angewandte Brom immer eine Beimengung von Bromwasserstoff enthielt. Bei der umgekehrten Verdrängung des Broms durch das Chlor aus dem Silberbromid bei gewöhnlicher Temperatur wurden von Beketow folgende Resultate erhalten.

1. Versuch. Bei der Einwirkung von trockenem, in Kohlenstofftetrachlorid gelöstem Chlor auf Silberbromid im Verhältniss von 3 Cl zu 2 AgBr wurden während 2 Monaten bei häufigem Umschütteln 97.5 pCt. Silberchlorid gebildet; es blieb also unverändert 2.5 pCt. AgBr.

2. Versuch. Bei denselben Bedingungen wirkte das Chlor auf einen Ueberschuss des Silberbromids. Es wurden auf 0.42 g Chlor 2.296 g AgBr, anstatt der äquivalenten Menge von 2.118 g genommen. Nach 52 Tagen ist 94.6 pCt. des angewandten Chlors in Wirkung getreten. Wegen der Schwierigkeit, die angewandte Chlormenge genau zu bestimmen, hält es Beketow für richtig anzunehmen, dass nur 0.39 g, statt 0.42 g, angewandt wurden; dann beträgt die in Wirkung getretene Chlormenge 97.7 pCt.

Meine Versuche über die Verdrängung des Chlors durch das Brom bei gewöhnlicher Temperatur, wurden auf folgende Weise ausgeführt. Eine abgewogene Menge des trockenen Metallchlorids in Pulverform wurde mit einer bestimmten Menge Brom in eine Glasröhre eingeschmolzen und das Ganze einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur an einem dunklen Orte liegen gelassen. Das Metallchlorid befand sich in einem Porzellanschiffchen und das Brom in einer offenen Glaskugel, aus welcher es durch ein zeitweises Erwärmen in die Röhre auf das Metallchlorid ausgetrieben wurde. Es traten also die die Röhre erfüllenden Bromdämpfe in Wirkung und die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie bei meiner früheren Arbeit über die Einwirkung des Broms auf Metallchloride beim Erwärmen angewandt habe. Nach der Beendigung des Versuches wurde die Röhre geöffnet und das überschüssige Brom aus derselben durch einen langsamen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur vertrieben. Auch dieses geschah an einem dunklen Orte, bei Lichtabwesenheit. Es wurden bei diesen Versuchen folgende Resultate erhalten:

1) 1.9595 g des trockenen Silberchlorids in Pulverform wurden mit 1.604 g trockenen Broms (circa 1.5 Aequivalente) eingeschmolzen; nach 6tägigem Stehen in der Kälte und nach dem Verjagen des Broms durch einen Luftstrom wog das Salz 1.965 g. Die Gewichtszunahme betrug also 0.0055 g. Nach dem Behandeln mit Chlor beim Erwärmen wurden 1.960 g Silberchlorid erhalten. Es wurden also 0.82 pCt. Chlor durch das Brom verdrängt.

2) 0.6090 g trockenen Kaliumchlorids wurden mit 1.006 g trockenen Broms bei gewöhnlicher Temperatur während 4 Tagen behandelt. Nach dem Verjagen des Broms wog das Salz 0.6095 g und nach dem Erwärmen im Chlorstrome wog es 0.6085 g.

3) Auf Natriumchlorid wirkt trockenes Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein. Es wurden 0.3615 g Natriumchlorid und 0.450 g Brom eingeschmolzen. Nach einem Tage hatte sich das Gewicht des Salzes nicht verändert und auch dann nicht, als dieselbe Menge des Natriumchlorids mit 1.150 g Brom während 3 Tagen behandelt wurde.

4) 0.642 g wasserfreien Baryumchlorids wurden mit 0.767 g trockenen Broms eingeschmolzen; nach 2 Tagen wog das Salz 0.6415 g und nach dem Erwärmen im Chlorstrome wog es 0.641 g.

Trockenes Brom wirkt also in der Kälte nur äusserst langsam auf die Metallchloride ein. Am weitesten geht die Verdrängung des Chlors bei dem Silberchlorid, während dieselbe bei den Chloriden des Kaliums und des Baryums in den ersten Tagen kaum merklich ist.

Versuche über die Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf die wässerigen Lösungen der Metallchloride bei gewöhnlicher Temperatur ergaben ähnliche Resultate. Die Lösungen der Metallchloride wurden in einem verschlossenen dunkelbraunen Glase mit sorgfältig ausgewaschenem Brom 1 bis 5 Tage stehen gelassen und dann das Brom aus der Lösung durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Es wurden 4 Versuche mit den Chloriden des Natriums, des Kaliums und des Baryums ausgeführt. In einigen dieser Versuche wurde nur qualitativ vermittelst Chlorwasser und Chloroform auf Brom geprüft; in anderen wurde nach dem Verjagen des Broms die Lösung zur Trockne verdampft und eine abgewogene Menge des trockenen Salzrückstandes im Chlorstrome erwärmt. Hierbei konnte keine oder nur eine äusserst geringe Gewichtsveränderung beobachtet werden; z. B. zeigten 0.212 g trockenen Kaliumchlorids, erhalten durch Eindampfen einer wässerigen Lösung, welche 5 Tage mit einem Ueberschusse von Brom gestanden hatte, nach dem Erwärmen im Chlorstrome eine Gewichtsveränderung von nur 0.0005 g, wogen also 0.2115 g. Durch Chlorwasser und Chloroform konnte in den mit Brom in kalten Lösungen behandelten Chloriden auch kein Brom nachgewiesen werden.

Dagegen wirkt das Brom bei circa 100° schon merklich auf wässerige Lösungen der Metallchloride ein. Die Lösungen der Chloride des Baryums und des Kaliums wurden mit Brom 2 Stunden erwärmt und dann, nach dem Verjagen des freien Broms, in den Lösungen gebundenes Brom qualitativ nachgewiesen.

Gemäss den von Berthelot ausgeführten calorimetrischen Bestimmungen der Bildungswärmen einzeln genommener Verbindungen müsste die Reaktion zwischen Brom und den Metallchloriden bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:

$$RCl + 4Br = RBr_3 + ClBr$$

verlaufen; wobei für die Chloride des Baryums und des Kaliums 8 resp. 10 Wärmeeinheiten frei würden. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom müsste deshalb schnell vor sich gehen, während die oben angeführten Versuche im Gegentheil zeigen, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor gar nicht oder nur kaum merklich durch das Brom verdrängt wird. Offenbar ist die angeführte Gleichung unrichtig und die thermochemischen Daten von Berthelot liefern nur einen weiteren Beweis, dass auf Grund des Princips des Arbeitsmaximums und auf Grund der Bildungswärme einzeln genommener Verbindungen der Verlauf der Reaktionen zwischen diesen Verbindungen sich nicht voraussagen lässt.

Wenn nun die Bildung der Metallperbromide und des Chlorbroms selbst bei den Bedingungen ihrer grössten Stabilität einen so geringen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt, so ist es ganz unwahrscheinlich, dass diese Verbindungen sich irgendwie betheiligen und sogar sich bilden könnten bei Temperaturen von 450 bis 500°.

III. Aus dem oben Erörterten muss gefolgert werden, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom zu den Reaktionen zuzuzählen ist, welche sich bei bestimmten Temperaturen von selbst vollziehen, trotzdem, dass sie von einer Wärmeabsorption begleitet werden. Die Arbeit der chemischen Umwandlung vollzieht sich hierbei auf Kosten der Wärme des umgebenden Mittels.

Diese Erscheinungen widersprechen durchaus nicht den Grundsätzen der Thermodynamik, wie es aus den folgenden Erörterungen leicht zu ersehen ist.

Die Bedingungen zum Uebergange der Wärme in Arbeit werden durch zwei Gesetze geregelt; durch das Gesetz der Aequivalenz und durch das zweite Princip der Thermodynamik. Gemäss dem ersten dieser Gesetze, ist die chemische Umwandlung eines gegebenen Systems nur dann möglich, wenn die in dem System vorhandene Wärmemenge der zu leistenden Arbeit entspricht. Gemäss dem zweiten Gesetze kann die Wärme nur dann Arbeit leisten, wenn sie aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeht.

Die chemische Affinität wirkt nur bei unendlich kleinen Entfernungen und gehört deshalb zu den Molekularkräften. Es müssen folglich bei der Anwendung der oben angeführten Gesetze auf chemische Umwandlungen nicht nur die Körper des gegebenen Systems, sondern auch die dieselben bildenden einzelnen Moleküle berücksichtigt werden.

Nach der Theorie von Clausius werden die Erscheinungen des Verdampfens von Flüssigkeiten (sowie von festen Körpern) dadurch erklärt, dass die einzelnen Moleküle bei einer bestimmten Temperatur der ganzen Masse verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Ist die mittlere Molekulargeschwindigkeit in der Flüssigkeit viel kleiner, als im Dampfe derselben, so müssen zufolge dieser Theorie einige Moleküle der Flüssigkeit sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche gleich gross oder noch grösser ist, als die mittlere Molekulargeschwindigkeit im Dampfzustande. Im stabilen Zustande der Gase ist die Geschwindigkeit der die Gase bildenden einzelnen Moleküle auch eine verschiedene, und die Componenten der Molekulargeschwindigkeit einer gegebenen Gasmasse können bei einer unveränderlichen Temperatur und bei constantem Drucke in den Grenzen von 0 bis ∞ variiren. Die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen folgt, wie es Maxwell bewiesen hat, derselben Regel, nach welcher die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt. Es wird also nach dem Maxwell'schen Gesetze der stabile Gaszustand nicht durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmoleküle, sondern durch eine bestimmte Vertheilungsart verschiedener Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen bedingt. Könnten auch bei irgend welchen Umständen die verschiedenen Molekulargeschwindigkeiten für einen Moment gleich werden, so würde dieser Zustand im nächsten Momente wegen der Zusammenstösse der Moleküle gestört werden, und das System würde wieder aus mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich bewegenden Molekülen bestehen.

Die Energie der Molekularbewegung ist, wie es allgemein angenommen wird, nichts anderes, als die Wärme. Es genügt also ein System von Gasmolekülen, welches sich bei einer unveränderlichen und in allen Theilen gleichen Temperatur und unter constantem Druck befindet, den Bedingungen, welche für die Umwandlung eines gewissen Theiles der im Systeme enthaltenen Wärmeenergie in eine Molekulararbeit nothwendig sind. Dasselbe gilt auch für Flüssigkeiten und, wenn auch in geringerem Grade, für feste Körper. Die mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich bewegenden Gasmoleküle eines einfachen Gases werden bei den gegenseitigen Zusammenstössen ihre Geschwindigkeiten ändern; in einem complicirten Gase oder in Gemischen verschiedener Körper (gasförmig oder auch flüssig) kann ein Theil der kinetischen Energie der einzelnen Moleküle in potenzielle Energie übergehen und Arbeiten der Desaggregation, der Dissociation und anderen chemischen Umwandlungen vollbringen. Die auf eine solche Arbeit verbrauchte Wärmeenergie der Moleküle eines begrenzten Systems wird aus dem umgebenden Mittel entnommen.

Die Vertheilung verschiedener Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen der gasförmigen, flüssigen und auch festen Körper erklärt die Betheiligung der Temperatur bei den chemischen Reaktionen; sie erklärt auch die Möglichkeit und sogar die Nothwendigkeit solcher Reaktionen, die sich in der Natur »von selbst« bei jeder Temperatur, unabhängig von dem Zeichen der Wärmetönung, vollziehen.

Für den Beginn und für den Verlauf einer jeden chemischen Umwandlung ist die Betheiligung einer bestimmten Menge äusserer Energie nothwendig. Alle Reaktionen, welche »von selbst« verlaufen, wie z. B. die Einwirkung des Sauerstoffs auf Phosphor, die Einwirkung der Säuren auf Basen u. s. w., vollziehen sich nur bei einer gewissen Temperatur, unterhalb welcher das System der genommenen Körper ohne jede Veränderung bleibt. In den Fällen, wo bei der Reaktion Wärme entwickelt wird, vollbringt die von Aussen zugeführte Energie die sogenannte Vorarbeit; bei Reaktionen dagegen, bei denen Wärme gebunden wird, vollbringt sie die Arbeit der chemischen Umwandlung (die Vereinigung, Zersetzung oder doppelte Umsetzung); in beiden Fällen ist aber ein gewisser Vorrath von Energie unbedingt nothwendig. Deshalb werden, gemäss dem Gesetze der Aequivalenz, solche Reaktionen bei niedriger Temperatur sich »von selbst« vollziehen, welche keines grossen Wärmeaufwandes für die Vorarbeit oder für die Arbeit der chemischen Umwandlung bedürfen, d. h. bei denen nur wenig Wärme absorbirt wird. Durch diesen Umstand lässt sich auch das Verhalten des Broms zu den verschiedenen Metallchloriden bei verschiedenen Temperaturen erklären. Dort, wo bei der Reaktion nur wenig Wärme absorbirt wird, wie z. B. bei der Verdrängung des Chlors durch das Brom aus dem Silberchlorid (circa 1.5 Cal.), vollzieht sich die Verdrängung »von selbst« bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam, und bis zu einer niedrigen Grenze. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus KCl, $NaCl$, $BaCl_2$ verlangt einen Wärmeaufwand von 4.6 bis 6.8 Cal., und deshalb geht die Reaktion merklich nur beim Erwärmen, anfangend von 100° und bei noch höheren Temperaturen vor sich, wie es aus meinen oben angeführten und aus meinen früheren Versuchen zu ersehen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der in dem System vorhandenen Energiemenge abhängig sein. Wenn nach der oben angeführten Ansicht die gegenseitigen Zusammenstösse der Moleküle zweier verschiedenen Körper eine Arbeit vollbringen werden, bei welcher Wärme entwickelt wird, so wird diese Wärme in derselben Richtung wirken, als die im System ursprünglich enthaltene, und die Reaktion beschleunigen. Vollzieht sich dagegen auf Kosten der Wärmeenergie der Moleküle eine endothermische Reaktion, so wird sie nur langsam verlaufen und das System wird dem dasselbe umgebenden Mittel Wärme entziehen, während die Moleküle ihre Wärmeenergie auf die

Arbeit der chemischen Umwandlung aufwenden. Die Reaktion wird mit einer mehr oder weniger merklichen Abkühlung des ganzen Systems verbunden sein.

Da die bei einer gegebenen Reaktion frei werdende Wärme eine chemische Arbeit vollbringen kann, so wird eine exothermische Reaktion nur dann bis zu ihrem Ende gehen, wenn die sich entwickelnde Energie nicht ausreicht, um eine umgekehrte oder irgend eine andere Umwandlung in demselben System zu vollbringen; oder wenn sie sofort absorbirt wird, das heisst z. B., wenn die chemische Umwandlung sich bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes vollzieht.[1]) Deshalb werden sich zwei Körper vollständig vereinigen und den ganzen Vorrath von chemischer Energie in der Form von Wärme nur dann ausscheiden, wenn sich zwischen den Körpern des Systems keine anderen Verbindungen bilden können, wie z. B. bei der Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor. Können dagegen die auf einander einwirkenden Körper unter sich mehrere Verbindungen bilden, so entstehen sie alle in grösseren oder geringeren Mengen. Beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoff bilden sich z. B. alle Schwefeloxyde: SO_2, SO_3, S_2O_7; beim Verbrennen des Wasserstoffs in Gegenwart des Stickstoffs bilden sich Stickstoffoxyde; bei der Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde entstehen Oxyde des Chlors u. s. w., trotzdem bei der Bildung einiger dieser Körper Wärme absorbirt wird. Dasselbe geschieht bei der Einwirkung des Chlors auf Silberbromid (in äquivalenten Verhältnissen); man erhält ein Gemisch des Chlorids und des Bromids des Silbers, und bei der Einwirkung von Kaliumbromid auf Silberchlorid geht die Reaktion auch nicht zu Ende, wenn beide Körper in äquivalenten Verhältnissen auf einander wirken. Es treten also in dem complicirten Systeme Erscheinungen der Vertheilung auf und man kann nicht auf Grund der Bildungswärme der einzeln genommenen Körper voraussehen, in welcher Richtung die Reaktion vollständig verlaufen wird; es lässt sich nur voraussehen, welche von allen den für die einwirkenden Körper möglichen Reaktionen bei den gegebenen Bedingungen vorwalten werden.

Ein Körpersystem strebt also nicht unter gewöhnlichen Umständen zu dem Zustande, bei welchem die grösste Wärmemenge entwickelt wird, wie es die von Berthelot aufgestellte Regel verlangt; die Stabilität eines Systems wird durch ein gewisses Gleichgewicht zwischen der im System vorhandenen Wärmemenge und der Arbeitsmenge der Molekular-

---

[1]) Diese Schlussfolgerungen bezüglich der Anwendung der Regel von Berthelot wurden von mir bereits im Jahre 1880 publicirt (Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. Bd. 13, p. 4). Zu ähnlichen Resultaten gelangte vor Kurzem Braun bei seinen Untersuchungen über die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte chemischer Processe. (Pogg. Ann. Bd. 17, p. 593.)

kräfte in einem gegebenen Momente bedingt. In einem solchen stabilen Zustande folgt die Vertheilung des Vorrathes der chemischen Energie und der Wärmeenergie unter den einzelnen Molekülen des Systems wahrscheinlich demselben Gesetze, wie die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter den Molekülen einer Gasmasse bei einer unveränderlichen Temperatur und unter einem constanten Drucke. Der Wirkungswerth der chemischen Energie ist aber, wie es die Versuche zeigen, von der Grösse der Atom- oder Molekulargewichte der wirkenden Körper, von ihrer Werthigkeit und von der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit abhängig, und deshalb wird auch der Umfang der verlaufenden chemischen Umwandlungen von eben diesen Grössen abhängig sein.

Warschau, im Mai 1884. Universitätslaboratorium.

---

322. Ad. Claus und H. Howitz: Ueber alkylirte Derivate des Anilins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wie ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Rautenberg (diese Berichte XIV, 620) mittheilte, wird das Additionsprodukt des Dimethylanilins mit Jodäthyl beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wieder in Jodäthyl, — beziehungsweise Alkohol und Jodkalium —, und Dimethylanilin gespalten: diese Reaktion dürfte geeignet sein, in ihrer weiteren Verfolgung einen Beitrag zur Entscheidung der, schon oft ventilirten, bis jetzt jedoch experimentell noch nicht zum Austrag gebrachten, Frage nach den Valenzbeziehungen der Elementaratome, in diesem speciellen Fall zunächst des Stickstoffatomes, zu erbringen. Nach der von mir (diese Berichte XIV, 432) vertretenen Ansicht, dass wir den Elementaratomen als solchen *a priori* nicht die Eigenschaft von an und für sich getrennten Anziehungseinheiten zuschreiben dürfen, sondern dass wir annehmen müssen, dass die denselben innewohnende chemische Anziehungskraft an und für sich ein einheitliches Ganzes ist, das erst, wenn die betreffenden Atome mit anderen Atomen oder mit Atomgruppen in chemische Reaktion treten, in getrennten Theilen zur Wirkung kommen kann, müssen in einem quaternären, vier Alkylreste enthaltenden, Ammoniumjodid diese letzteren immer dieselben Funktionen haben, einerlei, in welcher Reihenfolge oder unter

welchen Umständen sie eingeführt sein mögen. Mit anderen Worten: Mit dem durch Vereinigung von Jodäthyl und Dimethylanilin entstandenen Additionsprodukte muss das Additionsprodukt von Jodmethyl und Methyläthylanilin identisch sein, und also muss auch das letztere beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung in Jodäthyl und Dimethylanilin zerlegt werden.

Der Versuch hat diese letzte Schlussfolgerung auf das Evidenteste gerechtfertigt.

Das Methyläthylanilin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, welches schon von A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. 74, 152) dargestellt, aber nicht näher beschrieben ist, haben wir sowohl aus Aethylanilin durch Methylirung, als auch aus Methylanilin durch Aethylirung, und endlich auch aus Diäthylanilin, bezw. dessen Additionsprodukt mit Jodmethyl, dargestellt. Es ist ein farbloses Oel, das constant bei 201° C. (uncorr.) siedet. Bei den einzelnen, mit den verschiedenen Produkten ausgeführten, Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

	Ber. für $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$	Gefunden I.[1]	II.[2]	III.[2]	IV.[3]	
C	80.00	79.80	79.90	80.10	79.94	pCt.
H	9.63	9.64	9.55	9.66	9.66	»
N	10.37	10.68	10.73	10.30	—	»

Das Methyläthylanilin vereinigt sich mit Jodmethyl sehr leicht; schon in der Kälte erstarrt nach 10—12stündigem Stehen das aus den molekularen Mengen bereitete Gemisch zu einer Krystallmasse des Additionsproduktes, das nach dem Reinigen constant bei 126° C. schmilzt. Die Analyse liess finden:

	Ber. für $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CH_3J$	Gefunden	
C	43.32	43.12	pCt.
H	5.78	5.88	»
N	5.05	5.62	»
J	45.85	45.53	»

Die Verbindung ist absolut identisch mit dem von mir und Rautenberg beschriebenen Dimethylanilin-Aethyljodid, für welches wir damals den Schmelzpunkt zu 124.5° C. angaben. — Beim

[1]) Aus Jodäthyl und Methylanilin.
[2]) Aus Diäthylanilin-Jodmethyl.
[3]) Aus Methyläthylanilin-Jodmethyl.

Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird glatt **Dimethylanilin** vom Siedepunkt 192° C. erhalten. Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$	Gefunden I.	II.	
C	79.34	79.24	—	pCt.
H	9.09	9.23	—	»
N	11.57	11.77	12.00	»

Um die Identität vollständig zu beweisen, haben wir auch nach der gewöhnlichen Methode dieses Dimethylanilin bromirt, und das so erhaltene **Dimethyl-*p*-Bromphenylamin** zeigte den Schmelzpunkt 55° C. —

Erhalten wurden aus 50 g Methyläthylanilin-Jodmethyl 18 g Dimethylanilin, während sich 21 g berechnen. —

Diäthylanilin-Jodmethyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CH_3J$, entsteht durch Vereinigung der beiden Componenten **weniger leicht**: Man muss das Gemisch aus gleichen Molekülen Diäthylanilin und Jodmethyl schon längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, um die Vereinigung zu bewirken. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 102° C. und die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	45.36	45.13	45.21	pCt.
H	6.19	6.27	—	»
N	4.18	5.17	—	»
J	43.64	43.50	—	»

Mit **dieser Verbindung** erwies sich das **Additionsprodukt** von **Methyläthylanilin und Jodäthyl absolut identisch**. Aus **Beiden** wird bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge **Jodäthyl** abgespalten, während das oben beschriebene **Methyläthylanilin rein** und **auch fast in der theoretisch sich berechnenden Menge** erhalten wird. Das aus beiden Jodiden gewonnene Oel siedet constant bei 201—202° C. (uncorr.); die mit diesen Präparaten erhaltenen analytischen Resultate s. o.

Es geht aus diesen Versuchen mit **Sicherheit** hervor, dass die **Reihenfolge** der Einführung der einzelnen Alkyle in quaternäre Ammoniumverbindungen, wenigstens für Methyl und Aethyl, **ganz gleichgültig** ist, und dass bei der Zersetzung der quaternären Ammoniumjodide durch Kalilauge, wenigstens so lange es sich um Methyl und Aethyl handelt, der **kohlenstoffreichere** Rest abgespalten wird.

Wir sind damit beschäftigt, zu untersuchen, ob das Letztere als allgemeine Regel gilt, und beabsichtigen unsere Versuche zunächst auf Propyl-, Butyl- u. s. w. Reste auszudehnen.

Im Anschluss an die im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen haben wir noch folgende Verbindungen dargestellt:

Diäthyl-Bromphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N$,

auf dieselbe Weise erhalten wie das gebromte Dimethylanilin, bildet farblose Nadeln oder Prismen, welche bei 33° C. schmelzen und bei 270° C. sieden.

	Berechnet	Gefunden
C	52.63	52.69 pCt.
H	6.14	6.24 »
N	6.14	6.42 »
Br	35.09	35.01 »

Methyläthyl-Bromphenylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N$,

in gleicher Weise erhalten, ist ein farbloses Oel, das erst beim Abkühlen unter 0° zu leicht schmelzenden Nadeln erstarrt und bei 265° C. constant siedet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	50.47	50.49	50.27 pCt.
H	5.61	5.63	5.68 »
N	6.54	6.70	— »
Br	37.35	37.53	— »

Endlich sei noch erwähnt das

Dimethyl-Propylphenylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_3H_7 . C_6H_4\end{matrix}\right\}N$

aus dem Dimethyl-*p*-bromphenylamin dargestellt durch Behandlung mit Propylbromid und Natrium in absolut ätherischer Lösung. Diese Verbindung ist ein farbloses Oel, welches bei 230° C. (uncorr.) siedet und bei den Analysen folgende Zahlen ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.98	81.05	80.70 pCt.
H	10.34	10.38	10.32 »
N	8.59	8.70	— »

Auch dieses tertiäre Amin vereinigt sich sehr leicht, schon in der Kälte, mit Jodmethyl zu einer Krystallmasse, die beim Um-

krystallisiren aus wässeriger oder alkoholischer Lösung farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 168° C. liefert.

	Ber. für $C_3H_7 . C_6H_5 \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N . CH_3J$	Gefunden
C	47.21	46.90 pCt.
H	6.55	6.62 »
J	41.64	41.94 »
N	4.60	— »

Durch Destillation des Jodids mit concentrirter Kalilauge wird Jodmethyl abgespalten und das Dimethyl-Propylphenylamin vom Siedepunkt 230 C. unverändert wieder erhalten.

Diese letzten Versuche waren namentlich in der Absicht angestellt, nachzuweisen, dass bei der Alkylirung der im Benzolkern bromirten tertiären Basen (diese Berichte XVI, 915) das neu eingeführte Alkyl direkt an die Stelle des Bromatoms in den Benzolkern tritt, und dass dabei keinerlei Umlagerung stattfindet. Die Wiederbildung des dimethylirten Propylphenylamins aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt scheint in der That die direkte Substitution des Broms durch Propyl zu beweisen. Auf die Besprechung ähnlicher Reaktionen behalten wir uns vor in Kürze zurückzukommen.

Freiburg i./Br., Mai 1884.

---

323. Ad. Claus und P. Stegelitz: Zur Kenntniss der aus den Additionsprodukten des Chinolins mit Halogenalkyl entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

In Verfolgung meiner früher in verschiedenen Aufsätzen mitgetheilten Untersuchungen über diese eigenthümlichen Verbindungen[1]) musste es von grosser Wichtigkeit erscheinen, das Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff zu studiren, da immerhin zu hoffen war, auf dem Wege dieser Reaktion über die noch nicht sicher entschiedene Frage nach der Constitution dieser Basen Aufschluss zu erhalten, wenigstens zu erfahren, in wieweit dieselben noch mit dem Chinolin in der Fähigkeit, Wasserstoff zu addiren, übereinstimmen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1277.

Da, wie früher mit aller Sicherheit nachgewiesen ist, die halogenwasserstoffsauren Salze der alkylirten Chinoline mit den Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins identisch sind, so konnten die letzteren direkt für die Reaktion verwendet werden, ohne dass es nöthig war, die so leicht veränderlichen Basen erst abzuscheiden. — Wir haben für unsere Versuche das früher[1]) beschriebene Chinolinäthylbromid verwendet, und dasselbe sowohl in saurer Lösung (Zink resp. Zinn und Salzsäure), wie in alkalischer (Natriumamalgam) der Reduktion unterworfen: Im Wesentlichen ist der Verlauf der Reaktion in beiden Fällen der gleiche, nur ist hervorzuheben, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam durch das entstehende, freie Aetznatron unvermeidlich eine beträchtliche Menge der dadurch in Freiheit gesetzten Base verharzt wird. Wie bei der Hydrogenisirung des Chinolins entstehen zwei neue Basen, von denen die eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während die zweite nicht mit übergerissen wird. Offenbar ist die erstere identisch mit der von Wischnegradsky aus dem Tetrahydrochinolin durch Verseifung des Aethyljodidadditionsproduktes erhaltenen Verbindung[2]), welche er als Aethyltetrahydrochinolin bezeichnet hat; wir ziehen es vor, dieselbe Trihydroäthylchinolin zu nennen, weil sie ihrer Zusammensetzung nach:

Chinolin $+ 3H + C_2H_5$ ist, oder Tetrahydroäthylchinolin, weil sie durch Addition von 4 Wasserstoffatomen zu äthylirtem Chinolin entsteht.

Das Trihydroäthylchinolin wird bei der Destillation mit Wasserdampf, wenn man die zuerst übergehenden, gelbbraun gefärbten Antheile eliminirt, direkt als ein vollkommen farbloses Oel rein erhalten, das aus der Suspension in Wasser am besten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Bei der Destillation für sich scheint es theilweise Zersetzung zu erleiden, doch geht der grösste Theil desselben zwischen 254—258° C. über. Wischnegradsky hat den Siedepunkt zu 255° angegeben.

Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether u. s. w. mit Leichtigkeit aufgenommen; auch in einem Ueberschuss von Mineralsäuren löst sie sich leicht auf unter Bildung von Salzen, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnten[3]). Das salzsaure Salz ist ausgezeichnet durch die Fähigkeit, leicht zu dissociiren, so dass die salzsaure Lösung desselben beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten über Kalk im Exsiccator

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1277.

[2]) Diese Berichte XIII, 2400.

[3]) Es stimmt dieses mit den Angaben von Hoffmann und Königs über das homologe methylirte Derivat des Tetrahydrochinolins (diese Berichte XVI, 732) überein.

immer bald einen Theil der Base wieder als Oel ausscheidet: Damit hängt es auch zusammen, dass man bei der Darstellung aus Chinolin — Aethylbromid durch Einwirkung von Salzsäure und Zink, wenn lange genug mit der gehörigen Menge Zink gekocht wird, die Base zum grössten Theil in freiem Zustand erhält: Es ist das Salz eben nur bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständig.

Wir haben bis jetzt hauptsächlich das Platindoppelsalz näher untersucht. Man erhält dasselbe am besten so, dass man die Base in wenig concentrirter Salzsäure löst, einige Tropfen einer concentrirten Platinchloridlösung hinzufügt, von dem entstandenen schmutziggelben Niederschlag abfiltrirt und zu dem Filtrat von Neuem (aber nicht zu viel) Platinchloridlösung zusetzt: Nach kurzer Zeit krystallisirt dann das Doppelsalz in prachtvollen, goldgelben Blättchen aus. Hat man zuviel Platinchlorid zugegeben, so erhält man eine rothe, unkrystallinische Ausscheidung, die aber ihrer Zusammensetzung nach mit den gelben Krystallen übereinstimmt. Das Salz ist in verdünnter Salzsäure, sowie in heissem Wasser löslich, lässt sich aber nicht aus diesen Mitteln umkrystallisiren: Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser; bei etwa 160° fangen sie unter Zersetzung an zu schmelzen.

Bei den Analysen wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Berechnet für die Formel $(C_9H_{10}(C_2 . H_5)N . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	36.02	36.36 pCt.
H	4.36	4.38 »
N	3.82	4.13 »
Pt	26.74	26.71 »
Cl	29.06	28.86 »

Auch ein Cadmiumdoppelsalz haben wir in Form von dünnen, leicht zerbrechlichen Kryställchen erhalten, dessen Analyse einen Gehalt von 18.97 pCt. Cd ergab. während die Formel

$$(C_9H_{10}N . C_2H_5 . HCl)_2CdCl_2$$

19.38 pCt. Cd verlangt. — Das Salz, das kein Krystallwasser enthält, schmilzt schon bei 105° C. und scheidet sich daher aus heissen, concentrirten Lösungen gern in Form von Oeltröpfchen aus, die dann allmählich krystallinisch erstarren.

Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Trihydroäthylchinolin ebenfalls ein schön krystallisirendes Salz von analoger Zusammensetzung: dieses schmilzt bei 65° C. und zeigt deshalb gleichfalls grosse Neigung aus heissen und concentrirten Lösungen ölförmig auszufallen.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Trihydroäthylchinolin sehr leicht; die gemischte ätherische Lösung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden schöne, lange, in der Regel schwach

gelb gefärbte Krystalle abzuscheiden, die nach dem Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle, beim Umkrystallisiren vollständig farblos erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 179° C. (uncorr.) gefunden, und die Jodbestimmung ergab: 42.02 pCt. Jod, während die Formel $C_9H_{10}(C_2H_5)N.CH_3J$ 41.92 pCt. Jod verlangt.

Dieses quaternäre Ammoniumjodid wird durch Kalilauge nicht verändert, liefert aber beim Behandeln mit Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Base, die in Aether unlöslich ist und mit Jodwasserstoffsäure ein mit dem oben beschriebenen Additionsprodukt identisches Salz bildet. (Schmp. gefunden 178° C.)

Aus der durch Verseifen mit Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase wurde das Platindoppelsalz in kleinen, verfilzten, hellgelben Nädelchen erhalten, welches gegen 215° C. zu schmelzen beginnt und bei der Platinbestimmung 25.65 pCt. Pt finden liess. Die Formel $(C_9H_{10}(C_2H_5)N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ verlangt 25.76 pCt. Pt.

Was die aus dem Chinolinäthylbromid durch reducirende Mittel entstehende, nicht flüchtige Base anbetrifft, so wird dieselbe aus der ätherischen Lösung als ein dickflüssiges, zähes, fast farbloses Oel erhalten, das beim Erwärmen vollkommen dünnflüssig und durchsichtig wird. In verdünnten Säuren löst sich die Base leicht auf, und die Lösungen färben sich an der Luft schnell roth oder blau, ohne dass sie ein krystallisirendes Salz beim Eindunsten hinterlassen. Durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Oxalsäurelösung entsteht zwar zunächst eine weisse Trübung, die sich aber schnell zu braunen Oeltröpfchen zusammensetzt: die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Kaliumbichromat ein rothes Salz aus, das jedoch beim Abfiltriren schnell unter vollständiger Zersetzung in eine dunkelgrüne bis schwarzbraune Masse übergeht. Beim Behandeln der ätherischen Lösung der Base mit trockenem Salzsäuregas entsteht ein dichter, weisser, flockiger Niederschlag, der durch schnelles Absaugen als amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 140° C. erhalten werden kann; aber auch dieses Salz ist so hygroskopisch, dass es sofort wieder zu einer braunen harzigen Masse zerfliesst.

Unter diesen Umständen sahen wir uns genöthigt, auf die analytische Untersuchung der freien Base[1]) sowohl wie auch ihrer ein-

[1]) Wegen der zähflüssigen Consistenz musste es von vorn herein schwierig erscheinen, die Substanz vollkommen analysenrein zu erhalten und so haben denn auch die von uns ausgeführten Verbrennungen, trotzdem das Material mit allen Vorsichtsmaassregeln aus ätherischer Lösung im Platinschiffchen getrocknet wurde, keine gut stimmenden Resultate geliefert. Gefunden wurde z. B. 81.92 pCt. C und 8.26 pCt. H, während für eine Formel $(C_9H_7N + H + C_2H_5)n$, wie sie sich wohl aus den früheren Untersuchungen Wischnegradsky's über das feste Reduktionsprodukt des Chinolins vermuthen liesse, 83.02 pCt. C und 8.18 pCt. H verlangt werden.

fachen Salze zu verzichten und dieselbe auf das Platindoppelsalz zu beschränken.

Das Platindoppelsalz fällt aus der wässrigen salzsauren Lösung als ein hellrother, pulverförmiger Niederschlag aus, der unter der Flüssigkeit schnell eine dunklere Farbe annimmt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure aber wieder als hellrothes Pulver erscheint. Da wir bei den Platinbestimmungen des so erhaltenen Salzes immer uns anfangs auffallende Resultate erhielten, so vermutheten wir, dass dasselbe keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge verschieden saurer Salze sein möchte und haben dann das Platindoppelsalz unter den verschiedensten Umständen, theils aus alkoholischer, theils aus ätherischer, theils aus alkoholisch-ätherischer Lösung, bald unter Zusatz von viel, bald von wenig, bald von gar keiner Salzsäure dargestellt, aber immer die nämliche Verbindung mit einem Platingehalt von 22 pCt. erhalten.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
C	44.36	—	—	—	pCt.
H	5.08	—	—	—	»
N	5.56	—	—	—	»
Pt	22.01	22.50	21.93	21.67	»
Cl	23.33	—	—	—	»

Diese Zahlen stimmen nicht im Entferntesten mit der a priori vermutheten Formel eines Hydrodiäthyldichinolins überein, führen dagegen zu einem Salz von der folgenden Zusammensetzung

$$(C_9H_8(C_2H_5)N)_3 . 2HCl . PtCl_4,$$

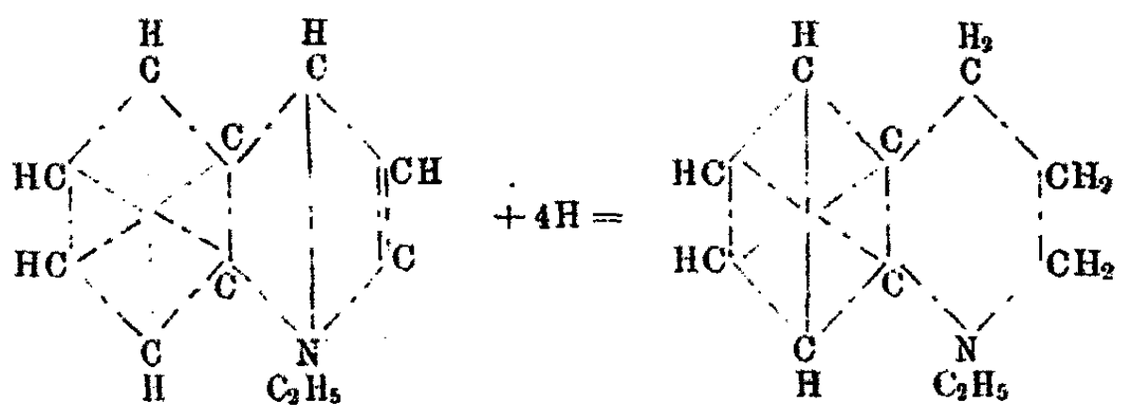
welche verlangt:

C	44.59	pCt.
H	4.62	»
N	4.73	»
Pt	22.07	»
Cl	23.99	»

und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die vorliegende Base ein Condensationsprodukt aus drei Molekülen Aethylchinolin, unter Addition von sechs Atomen Wasserstoff gebildet, ist, welches aber nur als zweiwerthige Base funktionirt. Demnach liegt die Vermuthung nahe, dass auch das als Hydrodichinolin bezeichnete, nicht flüchtige Additionsprodukt von Wasserstoff und Chinolin die analoge Constitution besitzt, also als ein zweisäuriges hydrirtes Trichinolin aufzufassen sein dürfte. Darauf bezügliche Versuche haben wir augenblicklich in Angriff genommen.

Nach der früher von mir in Gemeinschaft mit Glyckherr gemachten Beobachtung (diese Berichte XVI, 1285), dass bei der Oxydation der alkylirten Chinoline nicht mehr, wie beim Chinolin selbst, der stickstofffreie Ring, sondern im Gegentheil der sogenannte Pyridinring der Oxydation anheimfällt, und dass so Derivate der Orthoamidobenzoësäure entstehen, — musste es von Interesse sein, auch die alkylirten Hydrochinoline der Oxydation mit übermangansaurem Kali zu unterwerfen. Vorläufige Versuche, die wir namentlich mit der oben beschriebenen nicht flüchtigen Base ausgeführt haben, haben jedoch noch zu keinem positiven Resultate geführt. Nur Oxalsäure konnte bis jetzt mit Sicherheit als ein Produkt der Oxydation constatirt werden; die Versuche werden jedoch fortgesetzt und namentlich auf die benzylirten Verbindungen ausgedehnt, bei denen am sichersten Aufschluss über das Schicksal des substituirten Alkylrestes zu erwarten ist. —

Für die Frage nach der Constitution der alkylirten Chinolinbasen dürfte der oben beschriebene Verlauf des Hydrirungsprocesses nicht so entscheidend sein wie man anfangs erwarten zu können glaubte, denn auch mit der Auffassung dieser Basen als Ammoniumhydroxyde würde sich schliesslich die Bildung einer tertiären Aminbase von der Zusammensetzung des Tetrahydroäthylchinolin erklären lassen, freilich nur unter der für ein Ammoniumhydroxyd recht eigenthümlichen Annahme, dass demselben seine Hydroxylgruppe durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Wasser entzogen würde! — Einfacher und jedenfalls natürlicher stellt sich die Erklärung des Vorganges mit Zugrundelegung der mir auch heute noch am gerechtfertigtesten erscheinenden Auffassung des Aethylchinolins nach dem Schema:



Freiburg, Mai 1884.

324. Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Schwarz: Ueber eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung.[1])

(Eingegangen am 29. Mai.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte Hr. Schwarz eine Modifikation des Verfahrens zur Bestimmung der Dampfdichte durch Luftverdrängung, die er auf Grund sehr sorgfältig ausgeführter Belegversuche empfiehlt, welche aber, wie mir scheint, einige principielle Nachtheile enthält, die mir eine allgemeinere Verwendung derselben bedenklich erscheinen lassen.

Offenbar ist es für die Erlangung möglichst ganauer Resultate bei dem Luftverdrängungsverfahren wichtig, dass der Inhalt des, für die Aufnahme des Dampfes bestimmten Gefässes gross, der Hals dieses Gefässes aber möglichst eng sei; denn der bei dem Verfahren drohende Fehler besteht ja in der Möglichkeit, dass etwas Substanz durch Diffusion in den Hals gelangt und sich dort condensirt, wodurch bekanntlich veranlasst wird, dass die nach dem Verfahren gefundenen Werthe meist ein wenig zu gross ausfallen.

Ferner ist natürlich danach zu streben, dass der nicht erhitzte (schädliche) Raum des Apparates, also das herausragende Stück des Halses, so klein als immer möglich sei. Ich lasse daher jetzt den Hals des Apparates ohne die obere Erweiterung, sowie kürzer und enger als früher herstellen (circa 4 mm weit, statt 7); noch dünner darf derselbe nicht wohl sein, da er doch dem Eimerchen Platz zum Passiren gewähren muss, und deshalb leider nicht (wie bei der Dichtebestimmung von Gasen) wirklich kapillar gemacht werden kann. Die Modifikation von Schwarz bewirkt nun aber gerade das Gegentheil, da dem Ganzen Apparate die Form eines gleichförmigen cylinderischen Rohres gegeben, und also auf die so wichtige möglichste Verengerung des Halses verzichtet wird. — Nicht empfehlenswerth scheint es mir ferner, den Apparat, anstatt vertikal, schräg zu stellen, wie Hr. Schwarz es thut. Denn da die Dämpfe aller in Betracht kommenden Substanzen schwerer sind als Luft oder Stickstoff, so ist die vertikale Stellung des Apparates diejenige, bei welcher ein rasches Emporsteigen der Dämpfe und infolge dessen jene Diffusionserscheinung am wenigsten zu befürchten ist.

Im Weiteren schlägt Hr. Schwarz vor, das Erhitzen in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen vorzunehmen. Dem gegenüber möchte ich bemerken, dass für Temperaturen unterhalb der Glühhitze die Erhitzung im Dampfe siedender Flüssigkeiten — weil sie die

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1051.

konstantesten Temperaturen giebt — nach meiner Meinung entschieden vorgezogen werden muss, dass aber bei Glühhitze der von mir empfohlene Perrot'sche Gasofen mindestens ebenso bequem ist, wie der Verbrennungsofen, vor diesem aber den grossen Vorzug der vertikalen Stellung besitzt.

Sehr zweckmässig hält man sich in Laboratorien, in welchen Dampfdichtebestimmungen öfter vorgenommen werden — ausser dem für Temperaturen bis 300° dienenden, gläsernen Dampfmantel mit Wasser, Anilin, Diphenylamin u. s. w., den ich seiner Zeit beschrieb — einige schmiedeeiserne, unten zugeschweisste Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorräthig, in welchem etwas Anthracen (Sdp. 335°), Antrachinon (Sdp. 368°) und Schwefel (Sdp. 448°) ein für alle mal parat gehalten werden. Für eine noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid, welches man, weil es nicht luftbeständig ist, zweckmässig frisch bearbeitet, indem man rothen Phosphor und Schwefel im Verhältniss von 2 zu 5 Gewichtstheilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Das Operiren in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten bietet, neben seinen sonstigen Vorzügen, vor Luftbädern, Bleibädern oder Verbrennungsöfen unter anderem den Vortheil, dass man stets weiss, bei welcher Temperatur man arbeitet, was unter Umständen, zumal bei zersetzlichen Substanzen, von grosser Wichtigkeit ist.

Wenn ich im Vorstehenden einige Bedenken gegen die Schwarz-sche Modifikation vorgebracht habe, so beabsichtige ich doch selbstverständlich keineswegs, die Anwendung derselben auch in solchen Fällen zu kritisiren, wo besondere Umstände eine Abweichung vom gewöhnlichen Verfahren veranlassen, wie dies z. B. bei der kürzlich veröffentlichten schönen Untersuchung von Nilson und Pettersson[1]) über die Dampfdichte des Berylliumchlorides der Fall gewesen ist.

Zürich, im Mai 1884.

---

325. Victor Meyer: Ueber das Eisenchlorür.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Arbeit über die Dampfdichte des Berylliumchlorids, welche Nilson und Pettersson[2]) kürzlich veröffentlicht haben, veranlasst mich, im Folgenden einige von mir angestellte Versuche über die Molekulargrösse von Metallchloriden mitzutheilen.

[1]) Diese Berichte XVII, 987.

[2]) Diese Berichte XVII, 987.

Wie Nilson und Pettersson erwähnen, habe auch ich früher einmal versucht, die Molekulargrösse des Berylliumchlorids zu bestimmen, den Versuch aber aufgegeben, weil ich fand, dass Berylliumchlorid zwar sehr schön sublimirt, dabei aber selbst in einer Atmosphäre von Stickstoff etwas Chlor abgiebt. Diese Schwierigkeit haben Nilson und Pettersson glücklich beseitigt, indem sie den Dampf des Chlorids nur mit Platin, nicht aber mit Glas- oder Porzellanwänden in Berührung kommen liessen, welche bei meinem Versuche offenbar jene Chlorentwickelung veranlasst haben.

Es erscheint nach dieser Beobachtung der schwedischen Forscher wichtig, solche Metallchloride, welche bei dem Versuche, ihre Dampfdichte zu bestimmen, unerwartete Schwierigkeiten geboten haben, von Neuem, und zwar in Platingefässen, zu untersuchen. Die Verbindungen Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, Cu_2Cl_2, $CdBr_2$, $InCl_3$ u. a., welche sich leicht ohne Zersetzung vergasen lassen, bieten freilich keine solchen Schwierigkeiten; wohl aber möchte eine Wiederholung für das Eisenchlorür am Platze sein.

Die Bestimmung der Dampfdichte dieses Chlorürs schien mir von hohem Interesse, da es bisher unentschieden ist, ob demselben die Formel $FeCl_2$ oder Fe_2Cl_4 zukommt. Für die Versuche diente mir ein schönes, rein weisses Präparat, welches anthracenähnliche Blättchen bildete und dessen Analyse ergab:

0.2138 g gaben 0.4765 g Chlorsilber und 0.0036 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $FeCl_2$
Cl	55.68	55.90 pCt.

Dasselbe war durch wiederholte Sublimation in einem Strom reinen und trocknen Salzsäuregases gereinigt. Wird das Präparat in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Strome reinen Stickgases erhitzt, so sublimirt der grösste Theil unverändert; aber es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand und ausser den rein weissen Krystallen von Eisenchlorür erhält man ein freilich sehr geringes Sublimat tief grün cantharidenglänzender Kryställchen von Eisenchlorid. Die hierdurch veranlasste Schwierigkeit habe ich durch Verdampfung des Chlorürs in einer Atmosphäre von Salzsäuregas beseitigt. Nimmt man nämlich an (was freilich nicht sicher bewiesen), dass jene geringe Zersetzung, welche das Eisenchlorür beim Sublimiren im Stickgase erleidet, der folgenden Gleichung entspricht: $3FeCl_2 = Fe_2Cl_6 + Fe$, so leuchtet ein, dass die Erscheinung durch Salzsäuregas aufgehoben werden wird, welches die beiden Zersetzungsprodukte, gemäss den folgenden Gleichungen, wieder in Eisenchlorür zurück verwandeln muss:

$$Fe + 2HCl = H_2 + FeCl_2$$
$$Fe_2Cl_6 + H_2 = 2HCl + 2FeCl_2.$$

Der Versuch bestätigte dies vollkommen. In einem schwer schmelzbaren Glasrohr in einem Strom reinen, trocknen Salzsäuregases erhitzt, verflüchtigt sich das Eisenchlorür unverändert ohne die geringsten Spuren von jenen Zersetzungsprodukten zu liefern. Nach diesem Ergebnisse nahm ich die Dampfdichtebestimmung des Chlorürs in einer Atmosphäre von Salzsäuregas vor. Das verdrängte Gas wurde über Quecksilber gemessen. Als Versuchsgefäss diente die Porzellanbirne, die ich für solche Zwecke vorgeschlagen habe.[1]) Dass solche Versuche auch im Salzsäuregas gelingen, beweist eine Bestimmung der Dampfdichte von Quecksilberchlorid in diesem Gase, welche ich schon bei einem früheren Anlasse mitgetheilt habe und welche den Werth 9.55 ergab, während sich für $HgCl_2$ die Dichte 9.36 berechnet.

Die mit Eisenchlorür ausgeführten Bestimmungen zeigten zunächst, dass der Versuch eine recht hohe Temperatur erfordert. Bei mässiger Rothgluth fand die Verdampfung unregelmässig und äusserst langsam statt. Bei Gelbglühhitze aber verdampfte die Substanz rasch und die Ergebnisse stimmten unter einander ziemlich gut überein. Ich fand:

I. Substanz: 0.1177 g; Volumen: 19.1 ccm; Barometer: 727.0 mm; Quecksilbersäule: 137 mm; Zimmertemperatur: 22.5° C.

II. Substanz: 0.1172 g; Volumen: 18.9 ccm; Barometer: 730.5 mm; Quecksilbersäule: 105 mm; Zimmertemperatur: 23° C.

Gefundene Dichte:

I.	II.
6.67	6.38 pCt.

Die berechneten Werthe sind:

für $FeCl_2$: 4.39 pCt.; für Fe_2Cl_4: 8.78 pCt.

Der gefundene Werth liegt also in der Mitte, und dies spricht dafür, dass das Eisenchlorür — ähnlich wie es Züblin und ich für das Zinnchlorür ausführlich nachgewiesen haben — bei niederen Temperaturen aus Molekülen der Formel Fe_2Cl_4 bestehe, welche sich bei gesteigerter Wärme in $FeCl_2$-Moleküle zerlegen, dass aber die Versuchstemperatur zur Erreichung des letzteren Werthes noch nicht hoch genug war. Allein nach der Publikation von Nilson und Pettersson, scheint mir die Frage noch weiterer Prüfung zu bedürfen. Nachdem diese Forscher den schädlichen Einfluss, welchen die Anwendung von Glas und Porzellan beim Berylliumchlorid mit sich bringt, nachgewiesen haben, drängt sich der Wunsch auf, auch das Eisenchlorür in einem rein metallenen Gefäss zu untersuchen. Ich habe mich zwar überzeugt, dass beim Sublimiren desselben im Salzsäuregas bei Rothgluth im Glasrohr das Glas absolut unangegriffen bleibt. Aber für das undurchsichtige Porzellan lässt sich, zu-

[1]) Diese Berichte XII, 1112.

mal wenn man bei Gelbglühhitze arbeitet, solches doch nicht mit völliger Sicherheit constatiren. Wie dem nun auch sei, eine Wiederholung der Versuche über das Eisenchlorür unter Anwendung von Platingefässen erscheint wünschenswerth, und ich hoffe, dass sich zu einer solchen Gelegenheit bieten werde.

Zürich, im Mai 1884.

---

326. Edgar Odernheimer: Zur Kenntniss der Laubenheimer'schen Reaktion.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Jahre 1875 entdeckte Laubenheimer[1]) seine bekannte Farbenreaktion zur Nachweisung des Phenanthrenchinons mittels Toluol und concentrirter Schwefelsäure.

Durch die Untersuchungen von Hrn. Prof. V. Meyer[2]) ist erwiesen worden, dass diese schöne Reaktion dem im Toluol des Theers enthaltenen, mittlerweile isolirten Methylthiophen (Thiotolen) eigen ist. Es war daher die Möglichkeit geboten, den Vorgang einem näheren Studium zu unterwerfen.

Dieses der Zweck vorliegender Untersuchung, über deren Ergebniss ich mir in Kürze zu berichten erlaube.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde ein Toluolextrakt verwandt, welches 15 pCt. Methylthiophen enthielt[3]). Zu 1 g Phenanthrenchinon, welches in 160 ccm Eisessig gelöst war, wurden nach dem Erkalten der Lösung 3.5 g 15 procentiges Methylthiophen gesetzt, und unter guter Abkühlung und tüchtigem Umschütteln 70 ccm concentrirte Schwefelsäure langsam eingetröpfelt, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbt, bis sie zuletzt eine schön dunkelblaugrüne Färbung angenommen hat. Darauf wurde einige Zeit stehen gelassen und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung langsam unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen. Doch kann man den Niederschlag erst nach einigen Stunden, sobald er sich zusammengeballt hat, mit der Pumpe abfiltriren.

Ist die Reaktion in richtiger Weise verlaufen, so muss sich beim Eingiessen der dickflüssigen Masse in Wasser der Farbstoff sogleich

---

[1]) Diese Berichte VIII, 224.
[2]) Diese Berichte XVI, 1624.
[3]) V. Meyer, diese Berichte XVI, 2970.

in Form rein indigoblauer Flocken abscheiden, welche sich in Aether mit schön violettblauer Farbe, ohne Hinterlassung eines Rückstandes auflösen. Doch ist es einigermaassen schwierig, einen schön flockigen Niederschlag zu erhalten, da der Farbstoff grosse Neigung zur Verharzung zeigt.

Aehnliche gefärbte Condensationsprodukte entstehen auch bei der Einwirkung von Furfurol auf Thiophen und Thiotolen. Der mit letzterem erhaltene Farbstoff ist ultramarinblau und äusserst unbeständig. Aehnliche Eigenschaften zeigt das Einwirkungsprodukt von Thiophen auf Furfurol.

Zur Analyse des Laubenheimer'schen Farbstoffs (aus Methylthiophen und Phenanthrenchinon) wurde der gut ausgewaschene und getrocknete Farbstoff in Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt und mit viel Ligroïn gefällt.

Die Schwefelbestimmung des auf diese Weise gereinigten und bei 100° getrockneten Niederschlags ergab auf die Formel $C_{19}H_{12}OS$ stimmende Zahlen.

I. 0.1503 g Substanz ergaben 0.1180 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0162 g Schwefel.

II. 0.1188 g Substanz ergaben 0.0909 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0124 g Schwefel.

	Ber. für $C_{19}H_{12}OS$	Gefunden I.	Gefunden II.
S	11.1	10.8	10.5 pCt.

Ein Umkrystallisiren des Farbstoffes gelingt nicht, ebenso wenig wie dies Baeyer beim Indophenin möglich war; daher auch die Analyse nicht vollkommen scharfe Resultate gab.

Die Reaktion verläuft demnach höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = C_{19}H_{12}OS + H_2O.$$

Indessen ist es mir bis jetzt, da der Farbstoff äusserst schwer verbrennlich ist, trotz vielfach abgeänderten Methoden noch nicht gelungen, eine stimmende Kohlenstoffbestimmung zu erhalten. Während der Wasserstoff genau auf die Theorie stimmte, fand ich den Kohlenstoff 1—2 pCt. zu niedrig.

Der Farbstoff bildet ein tief dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken Kupferglanz annimmt. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. mit prächtig violettblauer Farbe, während er in Wasser unlöslich ist.

Beim Erhitzen für sich zeigt der Körper kein bemerkenswerthes Verhalten. Er hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, wird beim Erwärmen bald braun und zersetzt sich dann vollkommen.

Wie zu erwarten ist, verhält sich die Verbindung gegen Reagentien im Allgemeinen sehr indifferent. Von concentrirter Salpetersäure wird dieselbe nur langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst sie und Wasser fällt dann braune Flocken.

Umwandlung des Farbstoffs in Anthrachinon.

Zu einem interessanteren Resultate führte dagegen eine Oxydation mittelst chromsaurem Blei, welche ich zuerst bei der Elementaranalyse beobachtete. Der Farbstoff wurde in einer schwer schmelzbaren Röhre innig mit chromsaurem Blei gemischt, vor diese Mischung noch eine Schicht desselben Oxydationsmittels gelegt und im Verbrennungsofen, bei allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Schon bei gelinder Wärme trat ein gelber Dampf auf, der sich in dem aus dem Ofen herausragenden Theile der Röhre in schönen, grossen, goldgelben Nadeln verdichtete. Dieselben erwiesen sich als schwefelfrei, und da die Vermuthung nahe lag, dass der entstandene Körper Phenanthrenchinon sei, so wurde die auf Phenanthrenchinon so sehr charakteristische Laubenheimer'sche Reaktion angewandt, aber mit negativem Resultat.

Der Schmelzpunkt des durch nochmalige Sublimation gereinigten Körpers lag bei 274° C. (uncorrigirt). Da nun auch die Löslichkeitsverhältnisse, äusseres Ansehen und sonstige Eigenschaften, namentlich seine Sublimation, vollständig mit denen des Anthrachinons übereinstimmten, und da ferner die für Anthrachinon charakteristische Clausche Reaktion mit Schärfe eintrat, so war es zweifellos, dass bei dieser Oxydation Anthrachinon entstanden war.

Zum Ueberfluss wurde das gebildete Anthrachinon in Alizarin übergeführt. Ich bemerke, dass für diese Versuche der Farbstoff mit reinem, aus seiner Bisulfitverbindung frisch abgeschiedenem Phenanthrenchinon bereitet war, also unmöglich Anthracenderivate enthalten konnte.

Eine Erklärung für diese eigenthümliche pyrogene Reaktion zu finden wird wohl einigermaassen schwierig sein.

Fast scheint es, dass die Methylgruppe des Methylthiophens an der Bildung des Anthrachinons Theil hat.

Wenigstens spricht hierfür der Umstand, dass der von Victor Meyer entdeckte grüne Farbstoff aus Thiophen, resp. Steinkohlentheerbenzol und Phenanthrenchinon[1]), welchen Hr. Bonz in grösseren Mengen dargestellt und analysirt hat, auf dieselbe Weise behandelt, kein Anthrachinon giebt.

---

[1]) Diese Berichte 1883, p. 2972.

Dieser Farbstoff, welchen mir Hr. Prof. V. Meyer zur weiteren Untersuchung übergab, entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Phenanthrenchinon)}}{C_{14}H_8O_2} + \underset{\text{(Thiophen)}}{C_4H_4S} = H_2O + C_{18}H_{10}SO,$$

und verhält sich sonst in seinen Eigenschaften, wie zu erwarten, seinem nächst höheren Homologen ähnlich.

Ueber Zinkstaub destillirt geben beide Farbstoffe Phenanthren.

327. Arnold Peter: Ueber Condensationsprodukte des Thiophens mit Aldehyden, Methylal und Benzylalkohol.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Das Thiophen zeigt in vielen seiner Derivate und Reaktionen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, dass es nicht ohne Interesse schien, die Frage zu prüfen, ob dasselbe ähnliche Condensationsprodukte mit Aldehyden und Alkoholen liefere, wie letzteres; zumal inzwischen auch die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf das Thiophen von A. Comey [1]) dargethan wurde und ferner die pyrogene Dithiënylbildung von Nahnsen [2]) aufgefunden worden ist. Ueber die von mir angestellten Versuche ist bisher nur eine kurze Andeutung veröffentlicht [3]) und erlaube ich mir nun, dieselben zu beschreiben.

Chloral und Thiophen; Dithiënyltrichloräthan,

$$CCl_3 \cdots CH \begin{cases} C_4H_3S \\ C_4H_3S \end{cases}.$$

Das Diphenyltrichloräthan wird nach Baeyer aus Chloral und Benzol mittelst Schwefelsäure erhalten; in ganz analoger Weise wird Dithiënyltrichloräthan nach folgender Vorschrift dargestellt: 10 g Choral und 23 g Rohthiophen (das Gemisch von annähernd gleichen Theilen Thiophen und Benzol) werden in 200 g Eisessig gelöst. Zu dieser Mischung wird das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter langsam zugegeben, alsdann concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis die Thiophenreaktion (mittelst Isatin und Schwefelsäure) auf-

[1]) Diese Berichte XVII, 590.
[2]) Diese Berichte XVII, 789.
[3]) V. Meyer, diese Berichte XVI, 2968.

hört; dabei wird mit Wasser oder Eis gut gekühlt. Sobald die blaue Farbe des Indophenins bei der Probe nicht mehr zu erkennen ist, wird in Wasser gegossen, mit Petroläther ausgeschüttelt, der Auszug mit Soda gewaschen, getrocknet, mit Thierkohle entfärbt und das Ligroïn abdestillirt. Es hinterlässt ein gelblich gefärbtes Oel, welches bald zu büschelförmig angeordneten Krystallen erstarrt. Wird die Petrolätherlösung nicht zu stark concentrirt, so können sehr schöne tafelförmige Krystalle erhalten werden. Die Krystalle, von der Mutterlauge abgepresst und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt, sind analysenrein und lieferten folgende Zahlen:

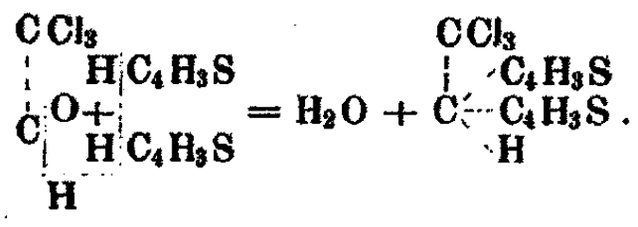
I. 0.1536 g Substanz gaben 0.2414 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03315 g Schwefel.

II. 0.1152 g Substanz gaben 0.1680 g Chlorsilber, entsprechend 0.0415 g Chlor.

III. 0.1708 g Substanz gaben 0.2480 g Chlorsilber, entsprechend 0.06135 g Chlor.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_7Cl_3S_2 = CCl_3 \cdots CH < {C_4H_3S \atop C_4H_3S}$
S	21.58	—	—	21.55 pCt.
Cl	—	36.02	35.91	35.80 »

Das Dithiënyltrichloräthan ist leicht löslich in Aether, Petroläther Schwefelkohlenstoff, in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 76° C. Wird dasselbe mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, so tritt eine sehr schöne, violettrothe Färbung ein. Die Farbenreaktion ist so intensiv, dass geringe Spuren dadurch zu erkennen sind. Die Bildung des Dithiënyltrichloräthan erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute betrug im besten Falle nicht über 30 pCt. Es war dies auffallend, da beim Arbeiten streng nach obiger Vorschrift die Verharzung auf ein Minimum beschränkt bleibt; dies veranlasste mich, die wässerige Lösung auf Sulfosäuren zu untersuchen. In der That wurden reichliche Mengen des Bleisalzes einer Sulfosäure aus derselben gewonnen, welches »aktiv« war, d. h. beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure eine schön blaue Färbung gab. Die geringe Ausbeute an Dithiënyltrichloräthan erklärt sich also dadurch, dass ein grosser Theil desselben als Sulfosäure in Lösung geht.

Dithiënyldichloräthylen, $CCl_2 = C < \begin{matrix} C_4H_3S \\ C_4H_3S \end{matrix}$.

Dasselbe wird wie das Diphenyldichloräthylen Baeyer's aus Dithiënyltrichloräthan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Auf 1 Molekül Dithiënyltrichloräthan wird $1^1/_4$ Molekül Kali angewendet und am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Die Ausbeute ist ziemlich gering, besser aber bei Anwendung von Cyankalium statt Kali. Zur Isolirung wird der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdampft. Es hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel. Reiner wird der Körper erhalten, wenn man den Rückstand nach Verjagen des Alkohols mit Wasserdampf destillirt, wobei Dithiënyldichloräthylen als wasserhelles Oel übergeht. Dasselbe ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.2136 g Substanz gaben 0.3818 g $BaSO_4$, entsprechend 0.05243 g Schwefel.

II. 0.2286 g Substanz gaben 0.4062 g $BaSO_4$, entsprechend 0.055785 g Schwefel.

III. 0.1354 g Substanz gaben 0.1479 g Chlorsilber, entsprechend 0.036606 g Chlor.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_6Cl_2S_2 = CCl_2 : C < \begin{matrix} C_4H_3S \\ C_4H_3S \end{matrix}$
S	24.57	24.40	—	24.52 pCt.
Cl	—	—	27.02	27.20 »

Das Dithiënyldichloräthylen giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine schöne, violettblaue Farbe schon in der Kälte, beim gelinden Erwärmen wird sie besonders schön und bekommt einen Stich ins Rothe. Dithiënyldichloräthylen wird — verschieden von Dithiënyltrichloräthan — von concentrirter Schwefelsäure verharzt.

Hexabromdithiënyltrichloräthan, $CCl_3 . CH < \begin{matrix} C_4Br_3S \\ C_4Br_3S \end{matrix}$.

Wird fein gepulvertes oder in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dithiënyltrichloräthan mit Brom zusammengebracht, so findet unter Erwärmung heftige Bromwasserstoffentwickelung statt. Es wurde nun mit Brom am Rückflusskühler gekocht, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Das Einwirkungsprodukt war ein brauner Syrup, welcher die Augen aufs Heftigste zu Thränen reizt. Beim längeren Stehen krystallisirt er theilweise. Die Krystalle wurden abgepresst und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde ein krystallinisches, weisses Pulver erhalten. Dasselbe, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, gab, wie nach Analogie mit dem Perbromthiophen

zu erwarten war, gar keine Farbenreaktion, hingegen konnte leicht Schwefel und Halogen nachgewiesen werden. Der Körper ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol, dagegen leicht in Aether und Chloroform. Schmelzpunkt 176° C.

0.0728 g Substanz gaben 0.0422 g $BaSO_3$, entsprechend 0.005795 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}HBr_6Cl_3S_2 = CCl_3 . CH <^{C_4Br_3S}_{C_4Br_3S}$
S	8.0	8.3 pCt.

Bromal und Thiophen; Dithiënyltribromäthan,

$$CBr_3 . CH <^{C_4H_3S}_{C_4H_3S} .$$

Bei der Herstellung dieses Körpers wird ganz die gleiche Vorschrift innegehalten, wie dieselbe für Dithiënyltrichloräthan angegeben ist. 1 Molekül Bromal wird mit 2 Molekülen Thiophen condensirt. Der entstehende Körper krystallisirt aus einer nicht zu concentrirten Lösung in sehr schön ausgebildeten kleinen Pyramiden. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist der Körper analysenrein. Schmelzpunkt 101—102° C. In Bezug auf Löslichkeit, Reaktionen u. s. w. verhält sich Dithiënyltribromäthan vollkommen analog dem Dithiënyltrichloräthan.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.0960 g Substanz gaben 0.1046 g $BaSO_4$, entsprechend 0.01436 g Schwefel.

II. 0.1122 g Substanz gaben 0.1226 g $BaSO_4$, entsprechend 0.016865 g Schwefel.

III. 0.1658 g Substanz gaben 0.2130 g AgBr + 0.0020 g Silber, entsprechend 0.09211 g Brom.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_7Br_3S_2 = CBr_3 . CH <^{C_4H_3S}_{C_4H_3S}$
S	14.96	15.02	—	14.85 pCt.
Br	—	—	55.62	55.68 »

Die Ausbeute ist die gleiche wie beim Dithiënyltrichloräthan.

Dithiënyldibromäthylen, $CBr_2 : C <^{C_4H_3S}_{C_4H_3S}$.

Wird in analoger Weise wie Dithiënyldichloräthylen dargestellt, indem Dithiënyltribromäthan mit alkoholischer Kalilauge, oder besser Cyankalium, gekocht wird. Die Ausbeute ist bei Anwendung von Kali auch hier gering. Dithiënyldibromäthylen ist ein farbloses Oel,

das durch Destillation mit Wasser gereinigt wird. Dasselbe giebt mit Isatin und Schwefelsäure schon in der Kälte eine violettrothe Farbenreaktion, schöner beim gelinden Erwärmen. Von Schwefelsäure wird es ebenfalls verharzt. Die Analyse ergab:

0.0964 g gaben 0.1300 g $BaSO_4$.
0.1216 g gaben 0.1090 g AgBr und
0.0128 g Ag, entsprechend 0.0558 g Br.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Br_2S_2$
S	18.52	18.20 pCt.
Br	45.88	45.71 »

Methylal und Thiophen; Dithiënylmethan, $CH_2{<}^{C_4H_3S}_{C_4H_3S}$.

Dasselbe wurde in analoger Weise wie Diphenylmethan mittelst der Baeyer'schen Reaktion gewonnen. Allein wenn schon bei der Bildung des widerstandsfähigeren Dithiënyltrichloräthan die Schwefelsäure sulfurirend auf das gebildete Produkt einwirkte, so war dies hier in einem so bedeutenden Maasse der Fall, dass auch nach vielfältigen Abänderungen die Ausbeute nie 10 pCt. erreichte. Nach folgender Vorschrift wurde die beste Ausbeute erzielt: 2 g Methylal und 9 g Rohthiophen werden in 60 g Eisessig gelöst und dazu langsam ein Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Eisessig tropfen gelassen. Bald färbt sich die Flüssigkeit gelb und nachdem etwa 20 ccm Schwefelsäuregemisch zugesetzt sind, beginnt schon in kurzer Zeit die Verharzung. Bei diesem Punkt angelangt, wird das Produkt in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt; derselbe wird mit Alkali gewaschen, abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Destillat wird mit Aether ein Oel isolirt, das sehr angenehm nach Orangen — genau wie Diphenylmethan — riecht. Dasselbe siedet bei 267° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1448 g Substanz gaben 0.3716 g $BaSO_4$, entsprechend 0.05103 g Schwefel.

II. 0.0854 g Substanz gaben 0.2192 g $BaSO_4$, entsprechend 0.030179 g Schwefel, 0.4062 g CO_2.

III. 0.1838 g Substanz gaben 0.0840 g Wasser, entsprechend 0.00933 g Wasserstoff.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_9H_8S_2 = CH_2{<}^{C_4H_3S}_{C_4H_3S}$
C	—	—	60.27	60.00 pCt.
H	—	—	5.05	4.45 »
S	35.28	35.34	—	35.55 »

Wird eine Spur des Oels mit Isatin und Schwefelsäure zusammengebracht, so tritt eine schön rothe Färbung ein, und zwar schon in der Kälte, stärker aber bei gelindem Erwärmen. Wird aber das Oel mit concentrirter Schwefelsäure allein zusammengebracht, so tritt, wie beim Thiophen, sogleich Verharzung ein. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich der Körper sehr heftig, dennoch muss bei den Schwefelbestimmungen (nach Carius) lange und auf hohe Temperatur erhitzt werden, indem wahrscheinlich Sulfosäuren entstehen, welche schwer zu zersetzen sind.

Der Körper wird, wie gesagt, als Oel erhalten. Ein einziges Mal kam es indess vor, dass das mit Wasserdämpfen destillirte Oel nachher zu spiessigen Krystallen erstarrte, welche den Geruch des Dithiënylmethan resp. Diphenylmethan zeigten, die Reaktion mit Isatin und Schwefelsäure gaben und den scharfen Schmelzpunkt 43° C. besassen. Die Menge der Krystalle betrug aber nur etwa 3 cg. Trotzdem mit peinlichster Sorgfalt versucht wurde, dieselben Bedingungen einzuhalten, gelang es nicht mehr diese Krystalle zu erhalten. Es kann nicht entschieden werden, ob in diesem Fall das Produkt in absolut reinem Zustand vorlag oder ein Isomeres war.

Benzylalkohol und Thiophen; Phenyl-Thiënylmethan,

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_3S \end{matrix}.$$

Dieser Körper wird aus Benzylalkohol und Thiophen durch Condensation mit Zinntetrachlorid, besser aber nach der Methode dargestellt, vermittelst welcher V. Meyer und Wurster aus Benzylalkohol und Benzol Diphenylmethan gewannen. 5 g Benzylalkohol und 6 g reines, mit dem gleichen Volumen Ligroïn verdünntes Thiophen (der Ueberschuss von Thiophen dient zur Beseitigung allen Benzylalkohols) werden in 100 g Eisessig gelöst und dazu das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Eisessig gegeben und hernach Schwefelsäure zugefügt, bis die Thiophenreaktion nicht mehr eintritt. Dann wird in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, derselbe gewaschen, abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wurde mit Aether ein constant siedendes Oel isolirt. Die Abwesenheit von Benzylalkohol ergab sich aus der völligen Indifferenz gegen Acetylchlorid, ferner aus dem constanten Siedepunkt.

Phenylthiënylmethan bildet ein Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch und dem Siedepunkt 265° C. (corrigirt). Es giebt mit Schwefelsäure und Isatin in der Kälte eine schöne rothe Farbe, welche bei gelindem Erwärmen in ein prachtvolles Fuchsinroth übergeht. Die Analyse ergab:

I. 0.1260 g Substanz gaben 0.1670 g $BaSO_4$, entsprechend 0.022963 g Schwefel.

II. 0.1034 g Substanz gaben 0.1370 g $BaSO_4$, entsprechend 0.018814 g Schwefel.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{10}S$
S	18.22	18.21	18.39 pCt.

Das Phenylthiënylmethan verharzt mit Schwefelsäure nicht so rasch, und daher resultirt eine bessere Ausbeute. Es zersetzt sich dagegen lebhaft mit rauchender Salpetersäure, trotzdem muss bei Schwefelbestimmungen, wie bei der des Dithiënylmethans, lange und auf hohe Temperatur erhitzt werden. — Die Entstehung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5-CH_2OH + C_4H_4S = 2H_2O + C_{11}H_{10}S.$$

Zürich, im Mai, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

328. M. Ilinski: Zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung.

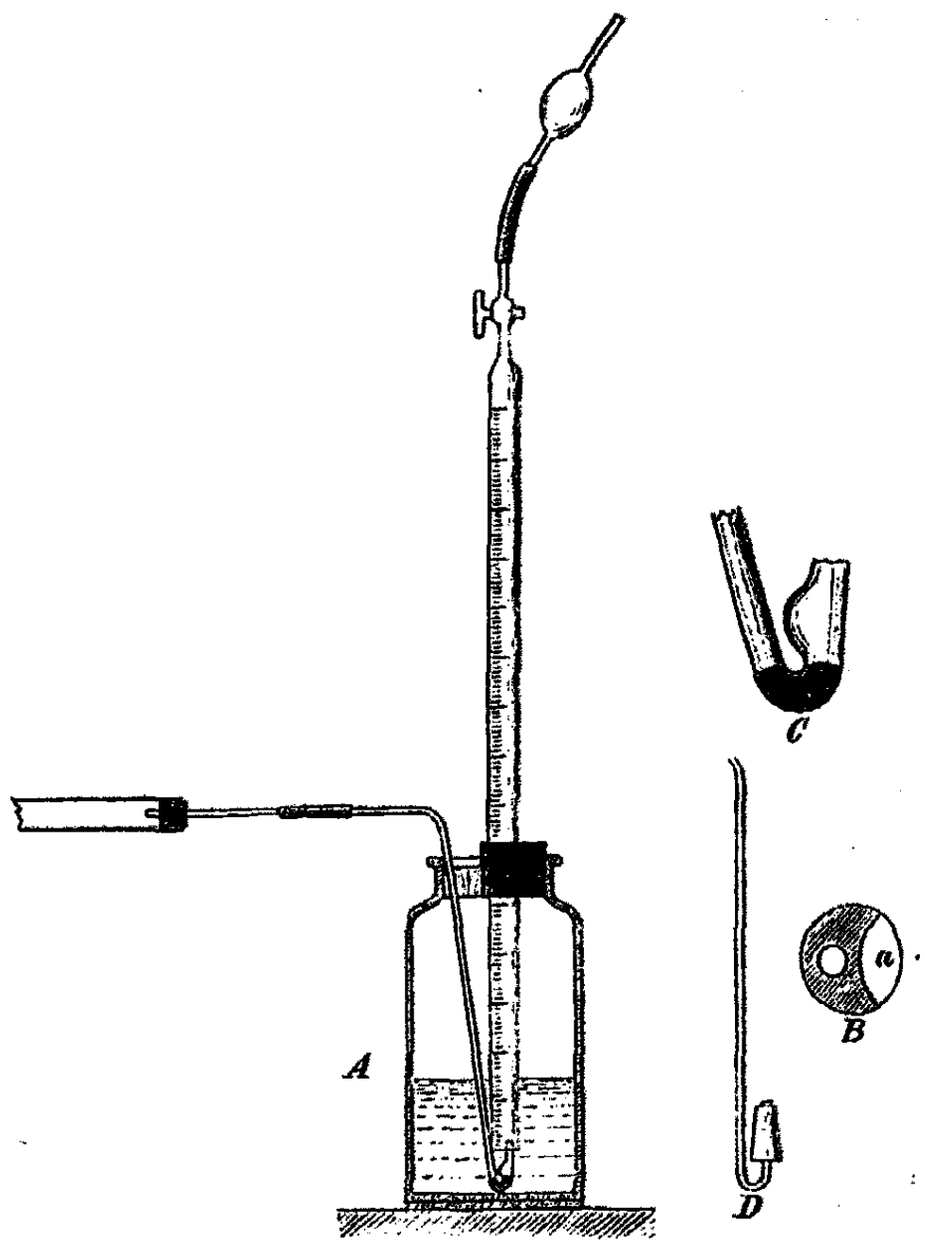
[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung ist einer so allgemeinen Anwendung fähig, dass man sich bereits von verschiedenen Seiten bemühte, sie zu einer möglichst einfachen analytischen Operation zu gestalten. K. Zulkowski[1]), W. Hanko[2]), H. Schwarz[3]), E. Ludwig[4]), H. Schiff[5]), W. Städel[6]) und R. Schmitt[7]) haben für diesen Zweck mehr oder weniger einfache Apparate angegeben. Sie besitzen alle ihre speciellen Vorzüge, jedoch auch nicht ausser Acht zu lassende Nachtheile. Theils sind sie ziemlich zerbrechlich, theils mit Gummischläuchen versehen, welche bei längerer Berührung mit concentrirter Lauge undicht und schlüpfrig werden und zu unangenehmen Zwischenfällen Veranlassung geben können; gleichzeitig bedingt ihre Anschaffung, bis auf den von Schmitt angegebenen, nicht unerhebliche Ausgaben.

[1]) Ann. 182, 296 sowie diese Berichte XIII, 1096.
[2]) Diese Berichte XII, 451.
[3]) Ebendaselbst XIII, 771.
[4]) Ebendaselbst XIII, 883.
[5]) Ebendaselbst XIII, 885.
[6]) Zeitschrift für anal. Chemie 19, 452.
[7]) Journal für prakt. Chemie 24, 444.

Das Bestreben, welches zur Construction dieser Apparate führte, ging dahin 1) Quecksilber als Sperrflüssigkeit zu vermeiden, 2) das bequeme Füllen des Messrohrs mit der Lauge zu ermöglichen, 3) eine leichte Prüfung der zur Vertreibung der Luft dienenden Kohlensäure auf Reinheit, sowie 4) das directe Ablesen des Gasvolumens an dem noch mit Lauge gefüllten Rohr zu gestatten. Sieht man von der letzten Forderung ab und kehrt zum Ablesen über Wasser zurück, welches Verfahren jedenfalls den Vortheil der grösseren Genauigkeit bietet, da die Dampfspannungen des Wassers genau bekannt sind, so lässt sich die Bestimmung in nachstehend beschriebener Weise erheblich vereinfachen und gestaltet sich so zu einer höchst sauberen und bequemen Operation, während sich die Unkosten auf Anschaffung eines mit einem Glashahn versehenen Messrohrs reduziren. [1])



[1]) Da das Ausmessen des nicht graduirten Theiles einer gewöhnlichen Glashahnbürette keine Schwierigkeiten bietet, kann eventuell jede solche Bürette als Messrohr benutzt werden.

Aus der vorstehenden Zeichnung ist das Arrangement des Apparates leicht verständlich.

A ist eine etwa ½ L. fassende, mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Glasflasche, welche ungefähr zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt ist. Für den Gebrauch ersetzt man den Glasstöpsel durch den Kork *B*, welcher das Messrohr in senkrechter Lage festhält und durch den Ausschnitt *a* das bequeme Einführen des Einleitungsrohres gestattet. Dieses ist oberhalb seiner unteren Krümmung *C* etwas bauchig erweitert und mit einem Tropfen Quecksilber versehen, welcher die directe Berührung der Kohlensäure mit der Kalilauge verhindert. Darf man annehmen, dass die im Verbrennungsrohr in der gewöhnlichen Weise entwickelte Kohlensäure [1]) die Luft grösstentheils verdrängt hat, so verbindet man dasselbe mit dem bereits unterhalb des Messrohres mündenden Einleitungsrohr. Werden die Blasen befriedigend absorbirt, so saugt man die Lauge (zweckmässig mittelst einer eingeschalteten Pipette) in die Höhe und schliesst den Hahn. Sollte sich im Rohr noch ein kleines Quantum Luft ansammeln, so entfernt man dasselbe durch abermaliges Ansaugen und schreitet zur Verbrennung. Ist dieselbe beendigt, so zieht man das Messrohr in dem Kork etwas in die Höhe, entfernt die Zuleitungsröhre, hebt das Rohr sammt dem Kork mittelst des zweimal rechtwinklig gebogenen und am kürzeren Ende mit einem Gummipfropfen versehenen starkes Glasstabes *D* heraus und führt es in einen mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder ein.

Zum Schluss sei mir gestattet nochmals zu betonen, dass der vorgeschlagene Apparat ein mindestens ebenso reinliches und bequemes Arbeiten, wie die oben erwähnten, erlaubt, diesen gegenüber aber einige Vorzüge besitzt, welche in nachstehenden Punkten kurz zusammengefasst sind:

1) Die Leichtigkeit der Zusammenstellung mit Hülfe selbst der beschränktesten Laboratoriumsmittel und der Ersetzung etwa abgenutzter Theile.
2) Der Wegfall aller Nebengeräthe, mit Lauge in Berührung kommenden Gummischläuche und zerbrechlichen Glastheile.
3) Die Aufbewahrung der analytischen Lauge in demjenigen Gefäss, welches während der Bestimmung die Rolle einer pneumatischen Wanne übernimmt.
4) Das Arbeiten unter einem constanten und zwar geringen Drucke, da während des Entfernens der im Messrohr angesammelten Luftblase keine Druckerhöhung, wie bei den Apparaten von H. Schwarz und H. Schiff, stattfindet.

---

[1]) Ich kann für diesen Zweck Mangancarbonat sehr empfehlen, da es 1) sehr wenig hygroskopisch ist, 2) einen sehr regelmässigen Kohlensäurestrom giebt und 3) das Fortschreiten der Zersetzung durch Braunfärbung erkennen lässt.

329. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten[1]) machte ich der Gesellschaft Mittheilung über eine neue Reihe von Azofarbstoffen, von denen sich der eine, durch die ihm eigene, bisher unter den Azofarbstoffen noch nicht beobachtete, blaue Farbe, auszeichnete.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte wird nur die Existenz dieses Körpers durch die HHrn. Liebermann und v. Kostanecki[2]) in Zweifel gezogen. Diese Chemiker beobachten, dass das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf den von mir beschriebenen rothen Azofarbstoff:

$$C_6H_4 \cdot \begin{cases} NH_2 \\ N \equiv N \end{cases} - C_{10}H_4 \cdot \begin{cases} HO \\ (HSO_3)_2 \end{cases},$$

schon durch blosse Berührung mit Alkalien eine blaue Farbe annimmt, und ziehen daraus den Schluss, dass der von mir beschriebene blaue Farbstoff nur durch Einwirkung des gleichzeitig mit der Naphtoldisulfosäure vorhandenen Alkali entstanden sei.

Ein vergleichender Versuch hätte nun wohl die HHrn. Liebermann und v. Kostanecki davon überzeugt, dass die von ihnen beobachtete blaue Reaktion zu dem von mir dargestellten Azofarbstoff in keiner Beziehung steht.

Bevor ich näher auf dieses Verhalten eingehe, möchte ich den inzwischen auch von Griess[3]) erwähnten rothen Farbstoff etwas ausführlicher beschreiben. Die Amidophenylazonaphtoldisulfosäure (ich behalte diese von Liebermann vorgeschlagene Bezeichnung bei) scheidet sich, bei der Zerlegung ihres, aus Diazoacetanilid erhaltenen Acetylderivates mit verdünnter Schwefelsäure, in Form von braungelben, im Wasser schwerlöslichen Blättchen aus. Die wässerige Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, färbt jedoch Wolle und Seide dunkelbordeauxroth. In Alkalien löst es sich mit kirschrother Farbe, die durch einen Alkaliüberschuss in Violett übergeht, in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe. Durch Salzsäure werden die alkalischen Lösungen krystallinisch gefällt. Zur Ueberführung in die Diazoverbindung löst man den Körper am Besten in Alkalilauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Salzsäure und Nitrit hinzu, und lässt einige Stunden stehen.[4])

---

[1]) Diese Berichte XVII, 344.

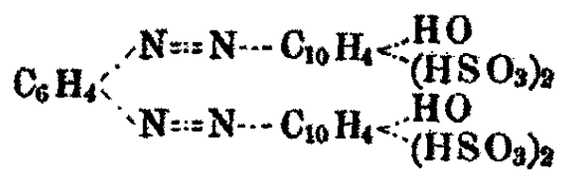
[2]) Diese Berichte XVII, 878.

[3]) Diese Berichte XVII, 608.

[4]) Dass für die Bildung der Diazoverbindung eine gewisse Zeit nöthig ist, namentlich wenn der zu diazotirende Körper nicht gelöst, sondern nur in der Flüssigkeit suspendirt ist, dürfte wohl ziemlich allgemein bekannt sein.

Das Aussehen des Farbstoffs wird durch die Einwirkung der salpetrigen Säure wenig verändert.

Giesst man das Reaktionsprodukt in überschüssiges verdünntes Ammoniak, so tritt momentan eine blaue Färbung ein, welche sich nach kurzer Zeit in ein violettes Roth verwandelt. Weiterer Zusatz von Ammoniak ruft die blaue Färbung wieder auf kurze Zeit hervor. Kochsalz scheidet aus der Flüssigkeit keinen festen Farbstoff ab. Wendet man jedoch statt des Ammoniaks eine ammoniakalische Lösung von Naphtoldisulfosäure an, so gesteht, bei genügender Concentration, die Flüssigkeit zu einer blauen Gallerte, und die erzielte Ausbeute an blauen Farbstoff kommt der Theorie ziemlich nahe. Den sichersten Beweis, dass hier wirklich die Naphtoldisulfosäure in Reaktion getreten, und mithin im Körper von der Zusammensetzung



entstanden ist, liefert das Verhalten obiger Diazoverbindung gegen andere Phenole. Hier hätte nach der Ansicht der HHr. Liebermann und v. Kostanecki stets derselbe blaue Körper entstehen müssen, während ich durch Einwirkung von Phenol einen fuchsinrothen, durch Einwirkung von Resorcin einen rothvioletten Farbstoff erhielt. β-Naphtol, die beiden Monosulfosäuren, sowie die spritlösliche Disulfosäure desselben, bildeten violette Farbstoffe.

Die Existenz eines blauen Azofarbstoffes kann übrigens gegenwärtig kaum noch etwas Auffälliges haben, da bereits violette Farbstoffe aus der Reihe der Tetrazokörper technische Verwendung finden. Da der vorliegende Körper immerhin einiges Interesse in Anspruch nehmen dürfte, möchte ich hier die gegebene flüchtige Beschreibung desselben noch etwas vervollständigen. Das Natronsalz ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten in Form einer Gallerte ab, welche bei sehr langem

---

Was die Diazobenzolbildung aus Anilin betrifft, so geht diese fast momentan von Statten, vorausgesetzt, dass genügend Säure vorhanden war! Lässt man zu einer sauren Anilinlösung eine Nitritlösung fliessen, so verschwindet der Geruch der salpetrigen Säure beim Schütteln fast augenblicklich, so lange noch ein Anilinüberschuss vorhanden ist. Ist diese Grenze überschritten, so kann man, selbst bei einem geringen Nitritüberschuss die salpetrige Säure durch den Geruch, oder durch die Bläuung eines darüber gehaltenen Jodkaliumstärkepapiers wahrnehmen. Dieses Verhalten genügt, um einerseits Anilin, andererseits Nitrit in wässerigen Lösungen auf einige Procente genau zu bestimmen.

Stehen manchmal zum Theil in kleine metallschillernde Nadeln übergeht. Kochsalz scheidet es in blauen Flocken aus. Die Lösung besitzt, wenn der Körper frei von obigem rothen Farbstoff ist, eine rein blaue Farbe, und färbt Wolle und Seide im sauren Bade indigoblau. Wie schon bemerkt, sind diese Färbungen sehr wenig lichtbeständig, obwohl der Farbstoff im Uebrigen gegen chemische Einflüsse wenig empfindlich ist.

Die Baryum- und Calciumsalze bilden blaue, in Wasser unlösliche Lacke.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit grüner Farbe.

Wie vor kurzer Zeit Hr. Griess[1]) mittheilte, lässt sich der Körper ebenfalls direkt aus *p*-Phenylendiamin darstellen. Nach den Beobachtungen dieses Chemikers wird bei der Diazotirung des Phenylendiamins vorzugsweise nur eine Amidogruppe angegriffen.

Behandelt man das *p*-Phenylendiamin in stark saurer Lösung mit überschüssiger salpetriger Säure und trägt das Produkt möglichst schnell in eine alkalische Lösung von Disulfosäure ein, so erhält man stets erhebliche Mengen des blauen Farbstoffes, ein Beweis, dass auch theilweise die andere Amidogruppe in Reaktion tritt. Das gebildete Paratetrazobenzol scheint jedoch ausserordentlich zersetzlich zu sein, denn schon nach kurzem Stehen der Lösung tritt eine starke Stickstoffentwickelung auf.

Da das Verhalten der *p*-Phenylendiamins zu salpetriger Säure in letzter Zeit mehrfach discutirt worden ist, bemerke ich, dass ich schon im Jahre 1879[2]) darauf hingewiesen habe, dass die Paradiamine analog den Monaminen in Diazokörper übergehen, während dieses, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen, bei den Meta- und Orthodiaminen nicht der Fall ist.

Basel, Mai 1884.

---

[1]) loc. cit.

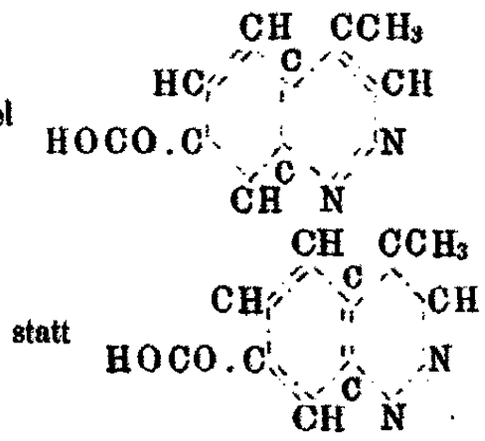
[2]) Diese Berichte XII, 2238.

Berichtigungen:

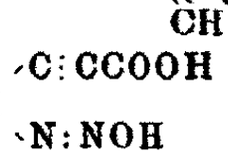
Jahrg. XVII, No. 4, S. 392, Z. 4 v. u. lies: »Ninaphtylamin« statt »Dinaphtylamin«.

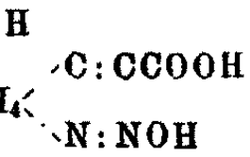
» » » 4, » 395, » 12 v. o. lies: »N = 14.89« statt »N = 15.89«.

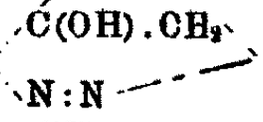
» » » 6, » 722, lies die Formel



statt

» » » 6, » 725, lies die Formel C_6H_4 

statt C_6H_4 

» » » 6, » 726, lies die Formel $HOCO.C_6H_3$ 

statt $HOCO.C_6H_3$ 

» » » 6, » 726, Z. 7 v. u. lies: »Wenn« statt »Da«.

» » » 8, »1166, Z. 3 v. o. lies: »phytochemisch« statt »physochemisch«.

» » » 8, »1191, Z. 2 v. o. lies: »diesen« statt »dieser«.

» » » 8, »1192, Z. 19 v. o. und Z. 3 v. u. lies: »Scherff« statt »Schaff«.

» » » 8, »1192, Z. 12 v. u. lies: »Flüssigkeiten« statt »Flüssigkeit«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juni 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 10.

Referate.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 9. Juni 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Peter Knudsen, A. Rössing, } Berlin;
C. John Hexamer, Philadelphia;
Dr. A. Müller, Highes Crumpsall;
H. Hager, Göttingen;
Oskar Bocklisch, Berlin;
Ernst Cahn, Zürich;
A. J. Spiller, Zürich;
Bernhard Roessler, Berlin;
C. L. Sillib, C. Ullmann, } Heidelberg;
Dr. W. Henrichsen, Dr. Jos. Rosenheck, A. Buecher, } Wiesbaden;
Hugo Amsel, Hermann Oldach, Albert Prager, Stephan Niementowski, Gustav Glock, Otto Volkmann, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Franz Schütt, Friedrichstr. 104a, Berlin (durch W. Will und P. Beck);
J. Chalvet, P. Dietz, } Ecole de Chimie, Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und Eg. Wild);
Dr. A. Toelle, Sondershausen (durch H. Hübner und K. Buchka);

Eduard Kreysler, Univers.-Labor. Zürich (durch V. Merz und A. Calm);
C. S. Dogget, 3 Pestalozzistr., Fluntern, Zürich (durch V. Meyer und F. P. Treadwell);
Samuel C. Hooker, Normal School of Science South Kensington, S.W. London (durch F. R. Japp und N. H. J. Miller);
Paul Wulf, Kurstr. 34/35 Berlin (durch H. Landolt und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. III. No. 2.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 9.
408. Görz, J. Handel und Statistik des Zuckers. Berlin 1884.
470. Otto, Robert. Fr. Jul. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 2. Hälfte. Braunschweig 1884.
1639. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr.
1640. Egger, E. Ueber die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Flaschengas.
1641. Foullon, Heinrich Baron von. Ueber krystallisirtes Zinn.
1557. Hiortdahl, Th. Krystallographisk-chemiske undersøgelser. Christiania 1881.
1642. —. Om pikrinsurt mangan og jern.
1643. Kalocsinszky, Alexander. Analyse der Moorerde von Alsó-Tátrafüred (Schmeks) im Zipser Comitat.
1644. Leeds, Albert R. The physical and chemical analysis of flour.
1645. Worm Müller. Om Kreatininets forhold til Kobberoxyd og Alkali. — Om Bromkalium i Diabetes mellitus. — Om den kvantitative Bestemmelse af smaa Mængder Druesukker i Urinen og om Roberts's Methode.
1646. Nourrisson, Charles. Recherches sur l'acide anisol-phtaloylique. Dissertation. Genève 1883.
1647. Otto, Jac. G. Om kvantitativ Spektralanalyse og dens Anvendelse til Bestemmelse af Blodets Farvestoffe.
1648. Spring, W. und C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques.
1649. Steudemann, Hugo. Ueber *m*-Nitrophenylsenföl, *o*-Nitro-*p*-Tolylsenföl und *α*-*m*-Toluylensenföl. Inaug.-Diss. Berlin 1884.
1650. Hamburger, Siegfried. Injury done to vegetation by gases arising from certain manufacturing processes.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

330. T. Carnelley: Ueber die Schmelzpunkte von Chlor- und Bromberyllium.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der klassischen und höchst interessanten Mittheilung der HHrn. Nilson und Pettersson über die Dampfdichte des Chlorberylliums (diese Berichte XVII, 987) findet sich folgende Angabe:

»Der Schmelz- und Kochpunkt (des Chlorberylliums) liegt viel niedriger, als gewöhnlich angenommen wird. Carnelley hat bekanntlich den Schmelzpunkt dieses Chlorids durch Experiment = 585 bis 617°, durch Berechnung = 547 bis 597° bestimmt. Da wir bei der Darstellung immer Platingefässe anwenden mussten, hatten wir nicht Gelegenheit, den Eintritt des Schmelzens genau zu beobachten; wir werden aber in dem Folgenden zeigen, dass wir die Dampfdichte des Chlorids unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen bestimmt haben, welche 100—150° niedriger als der von Carnelley berechnete oder experimentell gefundene Schmelzpunkt liegen.«

Es ist wohl bekannt, dass manche Substanzen, wie Jod, Benzoësäure, Campher, Arsentrioxyd, bei Temperaturen verdampfen oder sublimiren, welche beträchtlich unter ihrem Schmelzpunkte liegen. Wenn demnach die Dampfdichte des Chlorberylliums bei einer so niedrigen Temperatur wie 490° bestimmt wird, so ist hiermit noch nicht der zwingende Beweis geführt, dass dasselbe unterhalb dieser Temperatur schmilzt. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen des Chlorberylliums, welche ich vor fünf Jahren ausführte, liessen mich einige Beobachtungen annehmen, dass Schmelz- und Siedepunkte dieser Substanz nahe aneinander liegen, derart dass sich das Chlorberyllium wahrscheinlich in nicht unerheblichem Maasse bei langsamem Erhitzen vor der Schmelzung verflüchtigen wird. Dies würde mit den Resultaten übereinstimmen, welche die HHrn. Nilson und Pettersson bei 490 und 520° erhalten haben, denn sie sagen, dass das Chlorberyllium sich hierbei nur sehr langsam verflüchtigt, was auch geschehen würde, während es bei einer Temperatur in Dampf verwandelt wird, welche etwas unter seinem Schmelzpunkt liegt, dessen unterste Grenze von mir bei 585° gefunden und als bei 547° liegend berechnet wurde. Chlorberyllium scheint seine normale Dichte (= $BeCl_2$) bei etwa 700° C. zu erlangen, oder etwa 110° höher, als der von mir gegebene Schmelzpunkt beträgt. Es war das zu erwarten, wenn meine An-

nahme richtig ist, dass Schmelz- und Siedepunkt von Chlorberyllium nahe bei einander liegen.

Zu der Zeit, als ich die Schmelzpunktsbestimmungen von Chlor- und Bromberyllium veröffentlichte (vergl. Proc. Roy. Soc. 1879 und auch in Gemeinschaft mit Prof. Carleton Williams Chem. Soc. Journ. 1880, 126), hatte ich nicht für nöthig erachtet, ganz detaillirte Angaben zu machen. Ich halte es indessen jetzt für gut, den folgenden Auszug aus meinem Notizbuch vor fünf Jahren, soweit er sich auf vorliegende Frage bezieht, der Veröffentlichung zu übergeben.

Eine geringe Menge von rohem Chlorberyllium war mir gütigst von Hrn. Professor Roscoë überlassen. Es war durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemisch von Oxyd und Kohle dargestellt. Das rohe Chlorid schien beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohre etwas früher als $PbCl_2$ (Schmp. 498°) zu schmelzen. Auf ähnliche Weise mit TlJ verglichen, schien es bei genau derselben Temperatur zu schmelzen wie dieses, d. h. bei 439°. Zum Theil schmolz es auch, wenn man das zugeschmolzene Capillarrohr den Dämpfen siedenden Schwefels aussetzte (447°). Dies fand indessen nicht in dem Dampfe von Arsentrijodid (394—414°) statt, auch nicht in dem Dampfe von Antimontrijodid (414—427°); es schrumpfte hierbei nur ein. Das rohe Chlorberyllium zersetzte sich beim Schmelzen beträchtlich unter Zurücklassung von Oxyd (wahrscheinlich in Folge der Gegenwart von Luft und geringer Feuchtigkeit), während das unzersetzte Chlorid sublimirte. Wurde diese Sublimation im verschlossenen Capillarrohre vorgenommen, so zersetzte sich das sublimirte Chlorid bei erneutem Erhitzen nicht wieder, sondern destillirte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das derart sublimirte Chlorid schmolz höher wie $Ag_4P_2O_7$ (585°), aber niedriger als $NaPO_3$ (617°). Es schien bei genau derselben Temperatur zu schmelzen wie Cu_2J_2 (601°). In dem Dampf von siedendem Schwefel schmolz es nicht.

Hr. W. E. Kay, welcher für Hrn. Prof. Roscoë etwas reines Berylliumchlorid darstellte, destillirte wiederholt rohes Chlorid, bis es sublimirte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das so bereitete Berylliumchlorid, von welchem mir Hr. Roscoë einen Theil gütigst überliess, schmolz zwischen 585—617° (s. o.) und zwar dem Anscheine nach bei genau derselben Temperatur wie Cu_2J_2 (601°)[1]. Diese Probe von sublimirtem Chlorid gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

---

[1]) Die Vergleichsbestimmungen liessen sich leicht ausführen, indem man die im verschlossenen Röhrchen befindlichen Substanzen in ein Bad von schmelzendem Chlorzink bei verschiedenen Temperaturen tauchte und darauf beobachtete, welche von beiden schmolz.

I. Von Hrn. W. E. Kay analysirt:

Substanz 0.3285.

BeO erhalten 0.1074 = 11.93 pCt. Be.

II. Von mir selbst analysirt:

Substanz 0.163.

BeO erhalten 0.054 = 12.09 pCt. Be.

AgCl erhalten 0.5640 } = 88.90 pCt. Cl.
Ag » 0.0164 }

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Be	11.47	11.93	12.09 pCt.
Cl_2	88.53	—	88.90 »

Der Grund, weshalb das rohe Berylliumchlorid leichter schmolz als das gereinigte Produkt, lag wahrscheinlich darin, dass demselben noch etwas Feuchtigkeit anhing.

Die oben angeführten Analysen sind nicht so genau, wie man es eigentlich wünschen sollte, da der Chlorgehalt höchst wahrscheinlich zu hoch ausgefallen ist; indessen konnte ich dieselben nicht mit anderer Substanz wiederholen, da es mir an Material dazu fehlte. Nichtsdestoweniger genügen sie, um zu zeigen, dass das Berylliumchlorid wirklich rein war.

Was den Schmelzpunkt des Berylliumbromids anbelangt, so enthält mein Notizbuch Folgendes: »Dargestellt durch Ueberleiten von Brom über ein Gemisch des Oxydes und Zuckerkohle bei Rothglühhitze sublimirte es in langen, weissen Nadeln. Es ist leicht zerfliesslich. Im Dampfe von siedendem Schwefel (447°) schmilzt es nicht, aber sublimirt hierbei. Es schmilzt auch nicht in dem Dampfe von siedendem Wismuthbromid (Siededunkt 454—498°).

Es	schmilzt	höher	als	$Tl_4V_2O_7$	(454°).
»	»	»	»	$PbCl_2$	(498°).
»	»	»	»	AgJ	(527°).
»	»	»	»	$Na_2B_4O_7$	(561°).
»	»	»	»	$Ag_4P_2O_7$	(585°).
»	»	niedriger	als	Na_2PO_3	(617°).

Es schmilzt bei genau derselben Temperatur wie Cu_2J_2 (601°). Beim Erhitzen der obigen Probe des Bromids in verschlossener Capillarröhre sublimirte es unter Zurücklassung einer geringen Menge Oxyd, das sublimirte destillirte dann aber bei erneutem Erhitzen völlig über. Das sublimirte Bromid schmolz bei derselben Temperatur wie Cu_2J_2 (601°). Beim Vergleich von Berylliumbromid mit Berylliumchlorid schienen beide fast genau bei derselben Temperatur zu schmelzen, doch schien der Schmelzpunkt des Chlorids in etwas höher zu liegen

als der des Bromids. Berylliumbromid schmilzt demnach zwischen 585—617° oder etwa bei 601°. (Berechnet bei 529—547°.)

Das Bromid scheint leichter flüchtig als das Chlorid. Wurde das erstere in einem trocknen Luftstrome erhitzt, so sublimirte es in weissen Nadeln unter Hinterlassung einer grossen Oxydmenge und entwickelte eine beträchtliche Quantität freien Broms; ein Beweis, dass sich das Bromid an der Luft theilweise in Oxyd und freies Brom zersetzt, während ein Theil unzersetzt destillirt.«

In einer demnächst in dem Philos. Magaz. erscheinenden Mittheilung werde ich die Berechnungsweise der Schmelz- und Siedepunkte der Halogenverbindungen der Elemente mit Hülfe des periodischen Gesetzes und der Grenzbestimmungsmethode genau beschreiben und detaillirt auseinandersetzen, welche Hülfe die Kenntniss dieser Constanten bei der Bestimmung der Stellung eines Elementes in der allgemeinen Classification gewährt. Es ist deshalb unnöthig, hier näher darauf einzugehen.

Hr. O'Shea und ich versuchten längere Zeit hindurch, die Dampfdichte einer flüchtigen Berylliumverbindung zu bestimmen. Indessen hatten wir bei den Versuchen mit dem Methylat und Aethylat ebenso wenig wie die HHrn. Nilson und Pettersson hierbei den gewünschten Erfolg. Wir sind jetzt mit dem Chlorid beschäftigt, und hoffen wir, im Verlauf des Juni diesen Theil unserer Arbeit zu vollenden. Indem wir in einer Stickstoffatmosphäre unter vermindertem Drucke operiren, wodurch die Anwendung einer niedrigen Temperatur ermöglicht ist, hoffen wir, eine Zersetzung des Chlorids resp. die ätzende Wirkung desselben auf das Glas zu vermeiden. [1])

Es wäre sehr interessant, wenn die HHrn. Nilson und Pettersson den Schmelzpunkt und wenn möglich auch den Siedepunkt des reinen, nach ihrer Methode dargestellten Berylliumchlorids bestimmen wollten.

University College, Dundee, 16. Mai 1884.

[1]) Seit der Einreichung vorstehender Mittheilung sind diese Versuche nun von mir ausgeführt, indessen mit negativem Erfolg. Es ergab sich, dass das Berylliumchlorid selbst unter einem Druck von $^1/_2$ Atmosphäre und bei einer Temperatur von 600° (d. h. 100° niedriger als sie die Herren Nilson und Pettersson für die Dampfdichte $BeCl_2$ fanden) zersetzt war, da sich hierbei Chlor entwickelte und das Glas angegriffen wurde.

331. N. Menschutkin und D. Konowalow: Ueber die Dampfdichte einiger tertiären Amylverbindungen.

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

Die Dampfdichtebestimmungen der tertiären Amylverbindungen waren in der Absicht die Zersetzung und Dissociation dieser Verbindungen durch Wärme zu studiren, ausgeführt. Diese Untersuchung werden wir später ausführlich veröffentlichen, vorerst wollen wir aber unsere Erfahrungen, die mir bei der Ausführung zahlreicher Dampfdichtebestimmungen nach verschiedenen Methoden gemacht haben, mittheilen.

I. Die ersten Versuche über die Dampfdichte des tertiären Amylacetat wurden nach der Luftverdrängungsmethode von Hrn. V. Meyer unter üblichen Bedingungen ausgeführt. Wir erhielten folgendes Resultat:

	Dampfdichte
bei 182.5° (Anilin)	2.39
bei 158° (Chlortoluol)	2.54
bei 130° (Amylalkohol).	2.74.

Da die normale Dampfdichte des Amylacetats = 4.51 sein muss, so ersieht man, dass bei allen angeführten Temperaturen das tertiäre Amylacetat zersetzt wird und zwar fast vollständig, da die gefundenen Zahlen sich der Hälfte der theoretischen Dampfdichte nähern. Bedenkt man ferner, dass die Dampfdichte der Essigsäure bei den Versuchstemperaturen bedeutend grössere als die normalen Zahlen giebt, so wird man wohl auf eine vollständige Zersetzung des Amylacetats schliessen müssen.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte derselben Verbindung, des Amylacetats, nach der Methode von Hofmann, im Chlortoluoldampf, waren wir höchst überrascht dieselbe normal zu finden:

Dampfdichte gefunden	Theorie
4.56	4.51 .

Aehnliche Erfahrungen — die Verschiedenheit der Dampfdichte bei denselben Temperaturen — haben wir auch am tertiären Chloramyl gemacht. Die Luftverdrängungsmethode gab uns folgende Dampfdichte des Chloramyls:

Im Anilindampf	1.93 2.08 . 2.03

Während die Methode von Hofmann uns Zahlen gab wie z. B. 3.51 oder 3.58, die der normalen Dampfdichte dieser Verbindung = 3.699 sehr nahe sind, und nur durch die verschiedene Dauer des Versuchs, wie wir unten sehen werden, verschieden von der theoretischen Dampfdichte ausfallen.

Diese Versuche lehren, dass die Temperatur allein das Amylacetat oder Chloramyl nicht zu zersetzen vermag während der kurzen Dauer der Dampfdichtebestimmung und dass es in der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer Bedingungen giebt, welche die Zersetzung der genannten Verbindungen entweder stark beschleunigen oder sogar dieselbe hervorrufen. — Wie die folgenden Versuche zeigen ist Asbest, welchen man gewöhnlich bei dem Meyer'schen Verfahren verwendet, dieses Zersetzungsagens. Macht man die Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode mit dem Unterschiede, dass man in das Reservoir des Apparats statt Asbest Quecksilber eingiesst, um das Fallen des Eimerchens ohne Gefahr für das Zertrümmern des Apparats zu gestatten, so bekommt man normale Dampfdichten. Einen Versuch haben wir sogar ohne Quecksilber ausgeführt mit einem dünnen Glasröhrchen mit Substanz. Folgendes sind die erhaltenen Dampfdichten:

	Mit Asbest als Unterlage	Mit Quecksilber als Unterlage	Ohne Unterlage
Amylacetat bei 118°	2.54	4.57	—
Amylchlorid bei 182°	2.09	3.72	3.75
» » 158°	2.16	3.7	—
» » 130°	2.38	3.79	—

Diese Zahlen zeigen recht deutlich den Einfluss des Asbests auf die Zersetzung der untersuchten Verbindungen. Diese Versuche zeigen, dass auch in diesem Falle durch pulverförmige indifferente Körper chemische Processe beschleunigt, eventuell hervorgerufen werden und die Untersuchungen in dieser Richtung werden wir fortsetzen.

II. Die angeführten Versuche, hauptsächlich die Versuche mit Chloramyl, zeigen, dass die Zersetzung nicht vollständig ist, sondern je nach der Dauer des Versuchs verschiedene Dampfdichten liefert. Sie geben uns den wichtigen Schluss, dass die Zersetzung der genannten Verbindungen durch Wärme, dass ihre Dissociation bei einem gewissen Wärmegrade nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit erfordert und mitunter sehr lange Zeit.

Die Geschwindigkeit der Dissociation des tertiären Chloramyls gedachten wir zuerst nach der Quecksilberverdrängungsmethode von V. Meyer zu untersuchen. Nach Ausführung des Versuchs, wobei die Substanz in kleinen Eimerchen mit zugeschliffenen Stöpseln eingeführt wurde, ergab es sich, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich, dass wir auch bei dieser Methode sehr divergirende Resultate erhielten:

Dauer des Versuchs	Dampfdichte I.	Dampfdichte II.
Zwei Stunden	3.13	2.32 .

Nur selten gaben die unter möglichst gleichen Bedingungen angestellten Versuche dieselben Dampfdichten. Die Ursache dieser Ver-

schiedenheit blieb uns zunächst unklar, jedoch werfen folgende Versuche, die wir nach der Methode von Hofmann angestellt haben, auch auf diese Versuche Licht.

III. Den Hofmann'schen Apparat zur Dampfdichtebestimmung haben wir derartig modificirt, dass der Versuch unter dem Atmosphärendruck erfolgt. Die Substanz wurde auch hier in mit zugeschliffenen Stöpseln verschliessbaren Eimerchen, die vorschriftsmässig bei dieser Methode angewandt wurden, in graduirten Cylinder eingeführt. Die ersten Versuche, im Anilindampf ausgeführt, gaben uns trostlos divergirende Resultate. Die Zersetzung bei dieser Temperatur ging ziemlich schnell vor sich. Wir geben die Dampfdichten, die wir bei vier verschiedenen Versuchen nach Verlauf einer Stunde bekommen haben:

	Dampfdichte
I. Versuch	2.46
II. »	3.11
III. »	2.86
IV. »	3.20.

Also in derselben Zeit wurden beim Versuch IV 15.6 pCt. Chloramyl in Amylen und Chlorwasserstoff zersetzt, wohingegen beim Versuch I 50.4 pCt.

Obgleich die Versuche unter sich divergiren, gab die Wiederholung derselben ganz identische Resultate. So haben wir den Versuch II derartig wiederholt, dass wir den Apparat erkalten gelassen haben, wobei eine vollständige Vereinigung des Amylens (Trimethyläthylens) und des Chlorwasserstoffs erfolgte, und am anderen Tage wieder im Anilindampf 1 Stunde erhitzten; wir bekamen dieselbe Dampfdichte nämlich 3.09 statt der früher erhaltenen 3.11. Dieser Versuch lehrt, dass die oben angeführten Verschiedenheiten nicht dem Zufall zuzuschreiben sind, sondern dass es auch bei der Methode von Hofmann, nach der üblichen Weise ausgeführt, Fehlerquellen giebt, die mitunter auf das Resultat Einfluss ausüben können. Eine solche Fehlerquelle ist auch nun gefunden worden.

Die drei ersten der oben angeführten Versuche waren in zwei Aparaten von fast gleichen Dimensionen ausgeführt mit dem einzigen Unterschiede, dass die Eimerchen mit eingeschliffenen Stöpseln verschieden waren. Da uns zur Zeit die zersetzende Wirkung des Asbest schon bekannt war, glaubten wir die Verschiedenheit der Versuche der Einwirkung der ungleichen und verschieden grossen Schliffe der Eimerchen zuschreiben zu müssen. Folgende Versuche zeigen, dass wir uns nicht getäuscht haben. Als wir im Versuch IV das Eimerchen durch ein dünnes Glasrohr (beim Wägen zugeschmolzen) vertauschten, so sahen wir sogleich die Dampfdichte auf 3.20, mithin die Zersetzung

auf 15.6 pCt. fallen. Andererseits liessen wir uns einen graduirten Cylinder anfertigen, der vor der Calibrirung im Innern, etwa einem Raum von 15 ccm entsprechend, geschliffen war. Der Versuch wurde im Anilindampf ausgeführt und gab für eine Stunde die niedrigste der beobachteten Dampfdichten 2,24 und mithin die höchste Zersetzung von 66 pCt. Aus diesen Versuchen folgt, dass auch die Beschaffenheit der Oberfläche, wie der obigen pulverartigen Körper, einen enorm grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse ausüben kann. Dieser Punkt soll auch speciell verfolgt werden.

Die angeführten Data zeigen zur Genüge wie schwierig es ist, für so leicht zersetzbare Verbindungen, wie es die tertiären Amylverbindungen sind, die Bedingungen ihrer normalen Zersetzung durch Wärme einzustellen. Zur Vorsicht gezwungen, werden wir erst in einer späteren Abhandlung über die Geschwindigkeit der Dissociation der tertiären Amylverbindungen, so wie anderer Verbindungen berichten. Die Wichtigkeit der schon mitgetheilten Facta, so wie deren Einfluss auf Dampfdichtebestimmungen — eine alltägliche Operation — haben uns bewogen schon jetzt dieselben zu veröffentlichen.

St. Petersburg. $\frac{\text{20. Mai}}{\text{1. Juni}}$ 1874.

---

332. Heinrich Struve: Ueber Kephir.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Das Kephir, das bis vor wenigen Jahren ein einfaches Genuss- und Heilmitel einiger ärmlich lebenden Gebirgsvölker am nördlichen Abhange des kaukasischen Hochgebirges war, hat im Verlauf zweier Jahre eine Bedeutung und Verbreitung in Russland angenommen, dass man dem Ausspruch eines Schriftstellers unbedingt beistimmen kann, dass es jetzt keine Stadt in Russland mehr gebe, in der nicht Kephir bereitet und getrunken würde.

Eine solche unglaublich rasche Verbreitung konnte das Kephir nur durch die Macht des gedruckten Buchstabens erhalten und in dieser Hinsicht können wir nach den ersten Arbeiten von Dmitrieff, Ed. Kern und W. Podwisozky auf eine grosse Reihe mehr oder weniger wissenschaftlicher Brochüren, Journal- und Zeitungsartikel hinweisen.

Der Genuss des Kephirs, als Heilmittel, ist bei uns gleichsam Modesache geworden, trotzdem die Darstellung desselben noch immer

mit einem geheimnissvollen Dunkel in Bezug auf Gewinnung und Bedeutung der sogenannten Kephirkörner umgeben ist.

Dieses Dunkel kann nur durch festgesetzte wissenschaftliche Untersuchungen gehoben werden und dafür liegen im gegebenen Fall zwei verschiedene Wege vor. Der eine, vielleicht der leichtere, ist der der direkten Beobachtung unter den das Kephir bereitenden Gebirgsvölkern, indem man sich bemüht ihnen abzusehen, wie sie während der warmen Jahreszeit das Getränk »Kephir« bereiten und wie sie später im Herbst die Kephirkörner gewinnen, um mit Hülfe derselben im nächsten Frühjahr mit dem Beginn der neuen Lactationsperiode gleich wieder das Getränk bereiten zu können.

Der andere Weg, der der Deduktion ist unstreitig der schwerere. Dieser Weg schwebte mir vor, als ich mich gestützt auf meine Erfahrungen aus den Studien über Milch zu einer wissenschaftlichen Untersuchung des Kephirs entschloss.

In wie weit es mir gelungen ist, die gestellte Aufgabe zu lösen, soll die folgende kurze Mittheilung belegen, wenn gleich nicht in ganzer Ausführlichkeit, indem dazu hier weder der Ort noch die Zeit ist und ausserdem meine Untersuchungen nicht abgeschlossen sind.

Wie bekannt bereiten die Gebirgsvölker des Kaukasus das Kephir aus Milch — in Sonderheit aus Schaafs- und Ziegenmilch — in besonderen ledernen Schläuchen (Burdinks) unter der Mithülfe der sogenannten Kephirkörner. Diese Körner sind dazu als Ferment unumgänglich nöthig.

Ueber die erste Darstellung dieser Körner wissen wir nichts, selbst unter den Gebirgsvölkern sind darüber nur verschiedene Legenden verbreitet. Einerlei die Körner sind vorhanden und ist mit ihrer Hülfe die Gährung der Milch in den ledernen Schläuchen eingeleitet, so erfährt sie nicht allein tiefer eingreifende Veränderungen, sondern zugleich damit vermehren sich auch die eigenthümlichen Massen, die später herausgenommen und an der Sonne getrocknet die Kephirkörner bilden. Wie rasch und wie stark der Wachsthum der Kephirkörner sein mag, darüber finden wir in der einschlagenden Literatur keine Angaben.

Da sich nun die Kephirkörner vorzüglich, um nicht zu sagen ausschliesslich, nur in der Milch in den ledernen Schläuchen vermehren, so müssen sie die zu ihrem Wachsthum nöthigen Baustoffe aus der unmittelbaren Umgebung hernehmen, somit hier aus der Milch und aus dem Schlauch, während von Aussen her durch die Poren des ledernen Schlauches höchstens kleine Antheile atmosphärischer Luft hinzutreten können. Welchen Veränderungen dabei die verbrauchten Baustoffe unterworfen sind, ist von vorn herein nicht zu bestimmen, doch immerhin lässt es sich annehmen, dass die aus der Reihe der

Proteïnverbindungen verwendeten Stoffe ihren allgemeinen Typus mehr oder weniger beibehalten haben.

Von dieser Ansicht ausgehend, war es geboten, die Kephirkörner einer chemischen Analyse auf ihre näheren Bestandtheile hin zu unterwerfen und zwar unter Berücksichtigung der in der Wissenschaft feststehenden Thatsachen, die uns aus den Untersuchungen der proteïnhaltigen Verbindungen im Allgemeinen speciell der Milch und der Hefepilze bekannt sind.

Unter Einhaltung eines solchen Ganges der Analyse wurden gefunden in 100 Theile der lufttrockenen Kephirkörner:

Wasser	11.21 pCt.
Fett	3.99 »
Peptonartige Substanz, löslich in Wasser .	10.98 »
Proteïnsubstanz, löslich in Ammoniak . .	10.32 »
» » » Kali	30.39 »
Unlöslicher Rückstand	33.11 »
	100.00 pCt.

Untersuchen wir darauf den unlöslichen Rückstand (33.11 pCt.) nach dem Aufweichen in einer verdünnten Kalilösung unter dem Mikroskope, so besteht derselbe aus einem innigen Gemenge von Hefepilzen mit den von Ed. Kern beschriebenen Bacterien »Dispora caucasica«. Zwischen diesen Formen findet man nur in einzelnen Fällen Leptothrix-Ketten und Oidium lactis eingelagert, gleichsam als zufällige Beimengungen.

Aus den aufgeführten analytischen Zahlen folgere ich, dass in diesen Kephirkörnern nur 33.11 pCt. der ganzen Masse, das eigentlich wirksame Fermert ausmachen, während die anderen aufgeführten Substanzen theils als zufällige Beimengungen, theils, um den sogenannten Zoogloen-Zustand der Bacterien hervorzurufen veranschlagt werden müssen.

Mit Kephirkörnern von solcher Zusammensetzung bereitet man zum Beispiel nach den Angaben von W. Podwisozky das Getränk Kephir in Flaschen, das nach 24 Stunden nur wenig mussirt und nur Spuren von Spiritus enthält. Nach 48 Stunden des Lagerns ist das Getränk schon stärker mussirend und enthält schon mehr Spiritus; nach ferneren 24 Stunden ist es noch stärker.

Untersucht man in bekannter Weise diese drei der Gährungszeit nach verschiedenen Getränke auf ihren Gehalt an Caseïn, so findet man nur unbedeutende Unterschiede zwischen den einzelnen Bestimmungen. Wenn man aber darauf die gefundenen Quantitäten Caseïn erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit einer verdünnten Kalilösung behandelt, so erfolgt in keinem Fall eine vollständige Auflösung. Aus der Lösung des Caseïns vom eintägigen Kephir setzen

sich in der Ruhe nur Spuren eines Niederschlages ab, die quantitativ nicht bestimmt werden können. Beim zweitägigen Kephir ergeben sich aus dem Caseïn schon 0.05 pCt. und beim dreitägigen Kephir 0.22 pCt. eines Rückstandes, der nach dem Glühen nur minimale Spuren einer Asche hinterlässt. Untersucht man Proben dieser drei Rückstände gleichfalls unter dem Mikroskope, so bestehen dieselben nur aus Hefepilzen, zwischen welchen nicht einmal Spuren der genannten Bacterien, noch andere Pilzformen aufzufinden sind.

Auf diese Thatsache hin halte ich mich für berechtigt zu schliessen, dass nur der in den Kephirkörnern enthaltene Hefepilz (Saccharomyces mycoderma, Mycoderma ureviriae et vini, Kuhmpilz) durch seinen Wachsthum die Gährung der Milch bedingt, während die Bacterien »Dispora caucasica« durchaus keine Rolle dabei spielen.

Dieser Ausspruch wird dadurch gleich vollständig bestätigt, dass man wie bekannt, durch fertigen Kephir neue Portionen von frischer Milch wieder in Gährung versetzen kann und zwar mit demselben Erfolg, wie mit den Kephirkörnern.

Nach Feststellung dieser Thatsache wirft sich die interessante und wichtige Frage auf: Woher stammen die Bacterien Dispora caucasica nach Ed. Kern und welche Bedeutung ist ihnen in den Körnern, ebenso wie während des Gährungsactes der Milch zuzutheilen? Eine Antwort lässt sich auch herdeduciren, wenn man die Mittheilung erwägt, dass die Gebirgsvölker zur Darstellung von Kephir nicht unbedingt der Kephirkörner bedürfen, sondern dass schon ein Stück eines alten ledernen Schlauches, der zur Gewinnung von Kephir verwendet worden war, hinreichend ist. Unter Erwägung dieses Factums und nach Durchführung einer Reihe unter einander zusammenhängender und sich gegenseitig ergänzender Versuche, halte ich mich zu folgenden Schlüssen berechtigt:

1. Der Hefepilz durchdringt während der Gährung unter dem Einflusse der Vegetatationskraft und der esmotischen Gesetze organische, thierische, wie vegetabilische Gewebe, die dabei mehr oder weniger tief eingreifenden Veränderungen unterworfen sind.

2. Die Entwickelung des Hefepilzes im Innern von organischen Geweben kann unter günstigen Bedingungen den Charakter eines besonderen Wuchererungsprocesses annehmen.

3. Die Folgen eines solchen Wucherungsprocesses treten bei gehinderter Entwickelung von Kohlensäure viel bedeutender und sichtbarer auf.

4. Thierische Gewebe, die vom Hefepilz durchwuchert sind, rufen in Zuckerlösungen und ebenso in Milch alle Erscheinungen der geistigen Gährung hervor und können demnach an Stelle der Kephirkörner zur Bereitung von Kephir verwendet werden.

Auf diese Schlussfolgerungen hin reiht sich die Bereitung des Kephirs in die Zahl der bekannten Erscheinungen der geistigen Gährung ein und es bleibt nur noch übrig, den Bildungsakt der Kephirkörner mit den ihnen eigenartigen Bacterien Dispora caucasica zu eruiren.

Sorokin verwirft die von Ed. Kern aufgestellte Art und Gattung von Bacterien-Dispora caucasica, indem er behauptet, dass das Kephirferment aus zwei Elementen besteht, nämlich: 1) aus Hefepilzen und 2) aus Leptothrix. Diese letzteren können durch ihren Polymorphismus auch in den Formen auftreten, die Ed. Kern zur Aufstellung einer neuen Bakteriengattung veranlasst haben.

Fasse ich die oben aufgeführten Resultate der chemischen Untersuchungen und meine ausgesprochenen Schlussfolgerungen zusammen, so halte ich mich zur Aufstellung folgender Thesen berechtigt:

1. Die Bildung des Kephirferments ist die Folge eines besonderen Wucherungsprocesses des Hefepilzes im Bindegewebe der ledernen Schläuche während der Gährung bei erschwerter Entwickelung von Kohlensäure.

2. Durch die während der Gährung sich entwickelnde Kohlensäure erklärt sich die pilz- oder morchelartige Form des frischen Kephirferments.

3. Die Bakterien Dispora caucasica sind als Ueberreste von Fibrillen des Bindegewebes der ledernen Schläuche anzusehen.

Diese aufgestellten Ansichten bleiben so lange Thesen, bis sie durch eine unmittelbare Untersuchung solcher lerdernen Schläuche, die von den Gebirgsvölkern zur Darstellung von Kephir und Kephirkörnern verwendet worden waren, bestätigt werden. Leider ist mir dieses unmöglich, da hier in Tiflis derartige Schläuche nicht zu erhalten und ebenso auch nicht auf dem Wege des Handels zu verschreiben sind.

Indem ich meine vorläufige Mittheilung hiermit schliesse, halte ich es für nothwendig, noch hinzuzufügen, dass ich durch die im Obigen ausgesprochenen Ansichten die Bedeutung der Kephirkörner für die Bereitung des Kephirgetränkes durchaus nicht herabsetzen will. Im Gegentheil, mein Bestreben und mein Wunsch ging dahin, die Kephirfrage auf einen wissenschaftlichen Standpunkt zu stellen und dadurch beizutragen, dass dieses jetzt schon so weit verbreitete und anerkannte Heilmittel noch grössere Ausdehnung annehmen möchte, selbst unabhängig von dem Besitze der Kephirkörner der kaukasischen Gebirgsvölker.

Tiflis, den 23. Mai 1884.

333. M. Grodzki: Ueber das Vorkommen des Valerolacton im Holzessig.

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. Mai vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit berichtete Hr. Krämer in Gemeinschaft mit mir [1]) über einige Säuren, welche sich in den höher siedenden Antheilen des Holzessigs, resp. in den nicht mehr krystallisirenden Laugen, welche man als Nebenprodukt bei der Darstellung von essigsaurem Natron aus Holzessig oder roher, aus holzessigsaurem Kalk gewonnener Essigsäure erhält, vorfinden.

Es ist mir nun neuerdings gelungen, aus demselben Ausgangsmaterial einen bisher noch nicht in demselben nachgewiesenen Körper zu isoliren, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung denselben als das Lakton der normalen Valeriansäure kennzeichnen. Derselbe bildet, übereinstimmend mit den Angaben von Fittig und Messerschmidt [2]), eine farblose, bei —18° C. nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 206° C. (corr.) siedete und sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löste, aus welcher durch kohlensaures Kali das Lakton wieder unverändert abgeschieden werden konnte. Bei der Oxydation mittelst des Chromsäuregemisches erhielt ich Bernsteinsäure und Essigsäure. Das specifische Gewicht ermittelte ich zu 1.0831 bei 20° C. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet für $C_5H_8O_2$	Gefunden
C	60.00	59.42 pCt.
H	8.00	8.28 »
O	32.00	— »

Ich bin bemüht, festzustellen, ob in oben angegebenem Material noch andere Laktone aufzufinden sind und hoffe, der Gesellschaft später darüber berichten zu können.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1356.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 96.

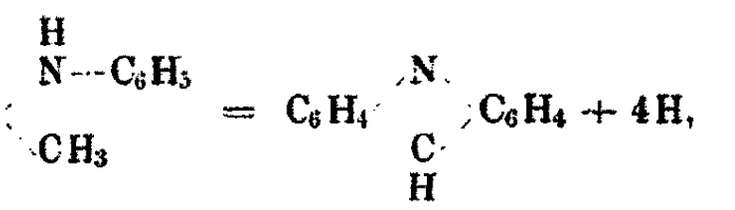
334. C. Graebe: Ueber pyrogene Bildung des Acridins.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die Synthese des Acridins aus Diphenylamin stimmt besser mit der Annahme, dass dasselbe dem Anthracen und nicht dem Phenanthren analog zusammengesetzt sei. Dagegen ist die Bildung von Chinolin, wie schon Ladenburg hervorhob, besser zu erklären, wenn das Acridin wie Phenanthren als ein Diphenylderivat zu betrachten ist.

Es erschien mir daher von Interesse zu versuchen, ob analog der Entstehung von Anthracen aus Orthobenzyltoluol oder derjenigen des Phenanthrens aus Stilben sich Acridin aus Tolylphenylamin oder aus Benzylidenanilin bilde.

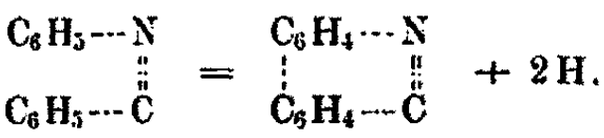
Entspricht das Acridin dem Anthracen, so ist nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4 \begin{cases} H \\ N\text{---}C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} N \\ C \\ H \end{cases} C_6H_4 + 4H,$$

seine Bildung aus Orthotolylanilin wahrscheinlich.

Ist es dagegen als dem Phenanthren analog aufzufassen, so wäre als Ausgangsmaterial Benzylidenanilin zu wählen:



$$\begin{matrix} C_6H_5\text{---}N \\ \| \\ C_6H_5\text{---}C \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4\text{---}N \\ \vdots \quad\quad \| \\ C_6H_4\text{---}C \end{matrix} + 2H.$$

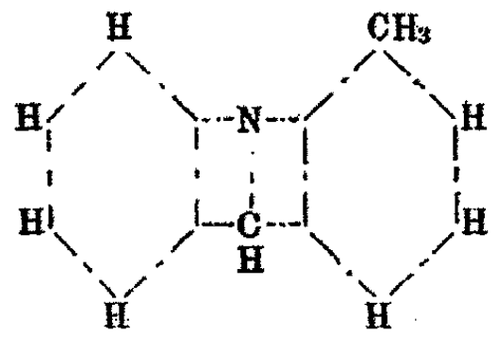
Ich habe nun diese beiden Anilinderivate durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhre geleitet. Orthotolylanilin liefert verhältnissmässig sehr reichlich Acridin, welches leicht vollkommen rein zu erhalten war. Wie gewöhnlich bei diesen Synthesen treten an Stelle von freiem Wasserstoff Spaltungsprodukte des Tolylanilins auf.

Aus Benzylidenanilin wurde unter denselben Umständen kein Acridin erhalten. Es bildete sich nur in geringer Menge neben Anilin eine hochsiedende Base, die ich der schwachen Ausbeute wegen nicht genauer charakterisiren konnte.

Als Resultat dieser Versuche ergiebt sich demnach eine neue Thatsache, die zu Gunsten der zuerst von Riedel aufgestellten Formel des Acridins spricht. Auch folgt aus obiger Synthese, wie aus der Bildung der Chinolincarbonsäuren durch Oxydation des Acridins, dass letzteres ein Orthoderivat ist. Freilich ist dies bisher nur für die relative Stellung von Stickstoff und der Gruppe CH in einem Benzol bewiesen; doch ist es nach Analogie mit Anthracen für beide Benzolringe wahrscheinlich. Im Einklang hiermit tritt auch beim Durchleiten von Paratolylanilin durch eine glühende Röhre kein Acridin auf.

Das Hauptprodukt scheint in diesem Falle, soweit ich es bisher untersucht habe, ein Methylcarbazol zu sein, welches das Methyl in einem der beiden Benzole enthält.

Wie die Tolylphenylamine verhalten sich auch die Ditolylamine. Orthoditolylamin liefert neben Acridin ein methylirtes Acridin, dem der Bildung nach die Formel



zukommt. Dasselbe gleicht in seinen Eigenschaften dem Acridin, schmilzt aber niedriger. Paraditolylamin liefert dagegen kein Acridinderivat.

Genf.

---

335. F. Krafft: Ueber einige höhere Acetylenhomologe und den Erstarrungspunkt als Vergleichungstemperatur.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Im Anschluss an zwei vorausgehende Untersuchungen, von welchen die eine (diese Berichte XV, 1687) zahlreiche höhere Glieder der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} zum ersten Male im Zustande der Reinheit, durch Synthese, dargestellt hat, während die andere (diese Berichte XVI, 3018) mit Hülfe einer einfachen Gewinnungsmethode zu den höheren Olefinen C_nH_{2n} führte, soll nunmehr auch über einige aus den letztgenannten Körpern durch Wasserstoffentziehung unschwer erhältliche Acetylenhomologe C_nH_{2n-2} kurz berichtet werden.

Löst man Dodecylen $C_{12}H_{24}$ im mehrfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff, kühlt durch eine Kältemischung gut ab und setzt ein Molekül gleicherweise verdünntes Brom langsam und unter Umschütteln zu, so bildet sich Dodecylenbromid $C_{12}H_{24}Br_2$. Dasselbe bleibt nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs als Flüssigkeit zurück, und kann durch Behandlung mit sehr schwachem Weingeist, von welchem es in der Kälte kaum aufgenommen wird, durch Waschen mit Wasser, worin es als unlösliches Oel untersinkt, und Trocknen

über Schwefelsäure leicht analysenrein erhalten werden. Eine Brombestimmung ergab 48.79 pCt. Brom, während die Formel $C_{12}H_{24}Br_2$ = 48.78 pCt. Brom verlangt. Die Substanz, deren schwacher Geruch nur noch wenig an denjenigen des Aethylenbromids erinnert, bildet ein farbloses, bei sehr starker Abkühlung durch schweflige Säure alsbald krystallinisch erstarrendes und dann wieder bei — 15° schmelzendes Präparat. — Um diesem Bromid die Elemente 2BrH zu entziehen, wurde dasselbe, sowie es nach dem völligen Abdunsten des Kohlendisulfids als Rohprodukt resultirte, zunächst im offenen Gefäss mit alkoholischem Kali erwärmt und das hierbei nach dem Ausfällen mit Wasser erhaltene Produkt nochmals mit demselben Reagens im Einschmelzrohr oder Autoclaven während vier bis fünf Stunden auf circa 150° erhitzt. Das schliesslich durch Wasserzusatz abgeschiedene Hydrocarbür geht sofort bis auf wenige Tropfen innerhalb 3—4° über und lässt sich ohne besonderen Verlust durch zwei- bis dreimaliges Rectificiren im luftverdünnten Raume constant siedend und rein erhalten. Es resultirt so das Dodecyliden $C_{12}H_{22}$, welches unter 15 mm bei 105° übergeht; durch schweflige Säure kann es leicht zum Erstarren gebracht werden, und schmilzt dann gegen — 9°. Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 86.97 pCt. Kohlenstoff und 13.40 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{12}H_{22}$ = 86.75 pCt. Kohlenstoff und 13.25 pCt. Wasserstoff berechnen. Das Volumgewicht dieser Substanz, bezogen auf Wasser von 4°, wurde für einige Temperaturen beobachtet $d_0 = 0.8030$; $d_{15} = 0.7917$; $d_{32.5} = 0.7788$. Für den Erstarrungspunkt leitet sich daraus mit grosser Annäherung ab $d_{-9} = 0.8097$.

Ein weiteres Acetylenhomologon mit 14 Kohlenstoffatomen wurde nach demselben Verfahren aus dem correspondirenden Olefin $C_{14}H_{28}$ gewonnen. Letzteres, das Tetradecylen, vereinigt sich mit Brom zu dem Tetradecylenbromid $C_{14}H_{28}Br_2$. Dieses Bromid wurde ebenfalls unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln leicht analysenrein erhalten, und bildete dann eine bei 0° schmelzende, für gewöhnlich also flüssige Substanz, mit einem gefundenen Bromgehalt von 44.89 pCt. (berechnet 44.94 pCt. Brom). Alkoholisches Kali, zuerst im offenen Gefäss und dann bei 150° angewandt, führt das Tetradecylenbromid vollständig in den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ über. Bildet man dessen Namen aus dem Zahlwort mit Anhängung der Endsylben »yliden« (die sich von dem für die Paraffine gewählten »an«, und besonders auch von dem für die Olefine benutzte »ylen« sehr deutlich unterscheiden), so hat man also das Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$. Dasselbe bildet bei tieferen Temperaturen eine grosskrystallinische Masse, welche bei + 6.5° schmilzt und unter einem Druck von 15 mm bei 134° siedet. Die Verbrennung ergab 86.30 pCt. Kohlenstoff und 13.42 pCt. Wasserstoff, die Theorie verlangt 86.60 pCt. Kohlenstoff

und 13.40 pCt. Wasserstoff. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit war $d_{6.5} = 0.8064$; $d_{15.9} = 0.8000$; $d_{30} = 0.7892$. Mit Brom vereinigt sich das Tetradecyliden, wie auch seine übrigen hier beschriebenen Homologen, unter starkem Zischen.

Versuche zur Darstellung eines Hydrocarbürs $C_{16}H_{30}$ sind bereits von Chydenius angestellt worden und beschreibt derselbe ein bei -25^0 schmelzendes, aber zweifelsohne stark verunreinigtes Präparat unter dem Namen »Cetylen«. (Compt. rend. 64, 180; Ann. Chem. Pharm. 143, 267.) Gutes Ausgangsmaterial und eine wesentlich verbesserte Methode gestatten indessen auch hier die Reindarstellung mit Sicherheit und selbst in grossem Maſsstabe, wenn man von dem unlängst (diese Berichte XVI, 3022) genauer beschriebenen Ceten $C_{16}H_{32}$ aus Wallrath ausgeht. Zunächst stellt man sich das Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$ dar, einen schon bei 0^0 aus schwachem Weingeist umkrystallisirbaren Körper, dessen Schmelzpunkt bei 13.5^0 liegt. Die Analyse dieses Bromids ergab 41.79 pCt. Brom, in Uebereinstimmung mit der Rechnung für $C_{16}H_{32}Br_2 = 41.66$ pCt. Brom. — Durch alkoholisches Kali erhält man aus dem Cetenbromid einen bei Zimmertemperatur festen Kohlenwasserstoff, das Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$. Auf einem Uhrglase geschmolzen, erstarrt dasselbe leicht zu grossen glasglänzenden und harten Krystalltafeln, welche bei 20^0 schmelzen. Im luftverdünnten Raume siedet es unter 15 mm bei 160^0. Die Elementaranalyse gab 86.38 pCt. Kohlenstoff und 13.60 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{16}H_{30} = 86.49$ pCt. Kohlenstoff und 13.51 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers war $d_{20} = 0.8039$; $d_{30} = 0.7969$. — Ein mit Sicherheit homologenfreies Hexadecyliden wurde zum Vergleich mit dem vorstehenden Produkte noch aus Hexadecylen $C_{16}H_{32}$, zu dessen Bereitung synthetischer Hexadecylalkohol gedient hatte, dargestellt. Wie sich infolge der früher (l. c.) nachgewiesenen Identität beider Ausgangsmaterialien von selbst versteht, wurden für dies zweite Hexadecylidenpräparat genau die obigen Eigenschaften beobachtet, nämlich der Schmelzpunkt 20^0, das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu $d_{20} = 0.8037$, und der Siedepunkt 160^0 unter 15 mm Druck.

An die vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffe reiht sich zunächst noch ein vierter an: das Homologon des Acetylens mit 18 Kohlenstoffatomen. Auch dieser Körper ist leicht zu gewinnen, sobald man über die nöthigen Mengen des früher von mir beschriebenen Octadecylalkohols $C_{18}H_{38}O$ verfügt. Man führt denselben in Octadecylen $C_{18}H_{36}$ über und stellt dann durch Bromaddition das Octadecylenbromid $C_{18}H_{35}Br_2$ dar. Dieser Körper ist in Weingeist schwer löslich und krystallisirt daraus leicht in silberglänzenden Blättern, die bei 24^0 schmelzen. Die Brombestimmung wies 38.88 pCt. Brom nach, für $C_{18}H_{36}Br_2$ berechnen sich 38.83 pCt. Brom. — Mit

Hülfe von alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid wieder in gewöhnlicher Weise den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Octadecyliden $C_{18}H_{34}$. Völlig durch Vacuumdestillation und scharfes Auspressen gereinigt, bildet dasselbe eine grossblättrige, bei 30° schmelzende und unter 15 mm Druck bei 184° siedende Substanz. Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 86.53 pCt. Kohlenstoff und 13.87 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{18}H_{34}$ = 86.40 pCt. Kohlenstoff und 13.60 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht des eben geschmolzenen Octadecylidens beträgt $d_{30} = 0.8016$.

Eine tabellarische Zusammenstellung ergibt für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der höheren Acetylenhomologen:

Formel	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht eben geschm.	Siedepunkt unter 15 mm
Dodecyliden $C_{12}H_{22}$	−9°	$d_{-9} = 0.8097$	105°
Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$	6.5°	$d_{6.5} = 0.8064$	134°
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	20°	$d_{20} = 0.8039$	160°
Octadecyliden $C_{18}H_{34}$	30°	$d_{30} = 0.8016$	184°

Es erscheint von Interesse, die vorstehenden Versuchsergebnisse mit den früher für die hochmolecularen Paraffine und Olefine erzielten in Verbindung zu bringen, und zwar zunächst kurz die specifischen Gewichte dieser drei Körperreihen zu betrachten. Das sorgfältige Einzelstudium von 19 höheren Normalparaffinen und die Bestimmung von deren Dichte unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes führte vor etwa zwei Jahren zu dem rein empirischen Satze: »Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht«. Einige der damals (diese Berichte XV, 1720—21) vollständig zusammengeordneten Daten mögen hier wiederum folgen:

Paraffine C_nH_{2n+2}	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecan $C_{12}H_{26}$ . .	84.71 pCt. C 15.29 » H	$d_{-12} = 0.7731$	170	219.9	35.5
Tetradecan $C_{14}H_{30}$.	84.85 » C 15.15 » H	$d_{4.5} = 0.7753$	198	255.4	36
Hexadecan $C_{16}H_{34}$.	84.96 » C 15.04 » H	$d_{18} = 0.7754$	226	291.4	35.5
Octadecan $C_{18}H_{38}$.	85.04 » C 14.96 » H	$d_{28} = 0.7768$	254	326.9	

Die grosse Einfachheit des gewonnenen Resultats forderte zu weiterer experimenteller Bestätigung auf. Als zunächstliegende Erklärungsgründe für die Gleichheit der specifischen Gewichte eben geschmolzener Normalparaffine erschienen die Aehnlichkeit ihrer procentischen Zusammensetzung und ihre völlig analoge (»normale«) Constitution. Dann mussten aber auch die specifischen Gewichte der höheren Olefine, C_nH_{2n}, welche alle den nämlichen Kohlenwasserstoffgehalt besitzen, eine grosse Uebereinstimmung untereinander aufweisen. Ferner war zu erwarten, dass dieselben sich mit ihrem Volumgewichte von demjenigen der procentisch ähnlichen Paraffine nicht allzuweit entfernen würden. — Aus der unlängst (diese Berichte XVI, 3018) mitgetheilten Darstellung und Untersuchung der höheren Olefine ergibt sich, wie folgende Tabelle zeigt, nun ebenfalls der rein empirische Satz: »Gleiche Volume geschmolzener Olefine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht«.

Olefine C_nH_{2n}	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecylen $C_{12}H_{24}$.	85.71 pCt. C 14.29 » H	$d_{-31} = 0.7954$	168	211.2	35.7
Tetradecylen $C_{14}H_{28}$	do.	$d_{-12} = 0.7936$	196	246.9	36
Hexadecylen $C_{16}H_{32}$	do.	$d_4 = 0.7917$	224	282.9	35.7
Octadecylen $C_{18}H_{36}$	do.	$d_{18} = 0.7910$	252	318.6	

Wenn der Versuch hier eine völlige Gleichheit der Volumgewichte ebensowenig wie bei den Paraffinen constatiren konnte, so rührt die sehr kleine Abnahme des specifischen Gewichts beim Aufsteigen in dieser Reihe vielleicht daher, dass nach oben der Charakter dieser Moleküle als »kohlenstoffreicherer« oder »ungesättigter« immer mehr zurücktritt. Eine derartige Störung wurde von vorneherein (diese Berichte XV, 1723) für möglich gehalten.

Bei den in dieser letzten Mittheilung neu beschriebenen höheren Acetylenhomologen zeigt sich eine weitere, nicht weniger augenfällige Wiederholung der zuerst an den Paraffinen beobachteten Gesetzmässigkeit. Wie aus dem nachfolgenden Schema ersichtlich, gilt auch für diese neuen Kohlenwasserstoffe der empirische Satz: »Gleiche Volume geschmolzener Acetylene haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht.«

Acetylene C_nH_{2n-2}	Zusammensetzung	Spec. Gew. (S) [eben geschm.]	Mol.-Gew. (M) $H_2 = 2$	Mol.-Vol. $\frac{M}{S}$	Differenzen
Dodecyliden $C_{12}H_{22}$	86.75 pCt. C 13.25 » H	$d_{-0} = 0.8097$	166	205.0	
					35.5
Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$	86.60 » C 13.40 » H	$d_{0.5} = 0.8064$	194	240.5	
					35.6
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	86.49 » C 13.51 » H	$d_{20} = 0.8039$	222	276.1	
					35.7
Octadecyliden $C_{18}H_{34}$	86.40 » C 13.60 » H	$d_{30} = 0.8016$	250	311.8	

Wie leicht erklärlich, ist das specifische Gewicht dieser Substanzen ein sichtlich höheres, als dasjenige der wasserstoffreicheren Olefine oder gar der gesättigten Paraffine. Ferner zeigt sich auch hier, noch etwas deutlicher als bei den Olefinen, nach oben in der Reihe eine geringe Abnahme des specifischen Gewichts, die offenbar dem wachsenden Wasserstoffgehalt, oder wenn man will auch hier dem wie für die Olefine abnehmenden Störungsgrunde zuzuschreiben sein dürfte. Unstreitig bleibt aber doch in dieser wie in den beiden andern Körpergruppen die sehr annähernde Uebereinstimmung des Volumgewichts der Hauptgegenstand des Interesses. Indem man das Molekulargewicht durch das specifische Gewicht dividirt, erhält man die in obigen Tabellen ebenfalls angegebenen Molekularvolumina der eben geschmolzenen Kohlenwasserstoffe. Für sämmtliche drei Gruppen ist nun die einem Zuwachs des Molekulargewichts um C_2H_4 entsprechende Zunahme des Molekularvolumens eine nahezu constante = 35.7.

Damit ist der schon früher bei den Normalparaffinen (diese Berichte XV, 1725), unter Mitberücksichtigung von eben geschmolzenen Säuren, $C_nH_{2n}O_2$, und Ketonen, $C_nH_{2n}O$, aufgestellte Satz: »Gleiche Volume von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten haben gleiches Gewicht« oder »das Molekularvolumen von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht direkt proportional« (resp. »wächst zugleich mit demselben«) für ein weites Gebiet mit grosser Sicherheit als gültig erwiesen. Schon in der erwähnten Abhandlung wurde (p. 1726) darauf hingedeutet, dass diese Proportionalität von Molekularvolumen (der eben geschmolzenen Substanzen) und Molekulargewicht eine um so vollkommenere sein müsse, je ähnlicher die Zusammensetzung der fraglichen Substanzen derjenigen $n(CH_2)$ oder $n(C_2H_4)$ wird. Je grösser der Werth von n, um so mehr werden nämlich die Störungen, welche durch die Anwesenheit gewisser im Molekül von der Theorie angenommener Radikale (wie beispielsweise einer Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe,

sogenannter doppeltgebundener Kohlenstoffatome) verursacht sind, in den Hintergrund treten und um so reiner wird das von mir für den Anfangspunkt des tropfbar flüssigen Zustandes aufgestellte Volumgesetz sich zeigen.

Diesen Anforderungen kommt von den oben genannten Körpern wohl am nächsten das Octadecylen, $C_{18}H_{36} = 9(C_2H_4)$. Multiplicirt man nun die durch eine Molekulargewichtszunahme von (C_2H_4) bedingte Molekularvolumzunahme von 35.7 mit 9, so findet man durch eine solche, natürlich nur approximative Rechnung für das Molekularvolumen des Octadecylens = 321.3. In grosser Annäherung an diesen Werth wurde thatsächlich 318.6 beobachtet. Während dergestalt die Störungen beim Aufsteigen in den homologen Reihen, wie aus meinen Untersuchungen sich sehr deutlich ergiebt, immer geringfügiger werden, nehmen dieselben, z. B. der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung zweier benachbarten Homologen, nach dem Anfang solcher Reihen hin bekanntlich immer mehr zu. Man wird hier also in der Regel nicht mehr mit »procentisch und thermisch vergleichbaren« Flüssigkeiten zu thun haben.

Demgemäss ist es nicht zu verwundern, dass R. Schiff, welcher sich im Gegensatz zu dem von mir eingeschlagenen Untersuchungsweg einer kürzlich (Ann. Chem. Pharm. 223, 247) erschienenen Mittheilung zufolge mit dem Volumgewicht einiger Anfangsglieder von homologen Reihen beschäftigt hat, bei Flüssigkeiten von sehr verschiedener Zusammensetzung und Constitution keine constante Molekularvolumzunahme für die Differenz CH_2 beobachten konnte. Immerhin dürfte eine positive Erklärung solcher abweichenden Molekularvolumänderungen manches Interessante zu Tage fördern. — Dass isomere Substanzen nicht »thermisch vergleichbar« sind, tritt in deren stets verschiedenem specifischen Gewichte deutlich zu Tage und ist eine längst bekannte Thatsache. Der von Schiff erbrachte specielle Nachweis derselben auch für den Erstarrungspunkt einiger Flüssigkeiten ist gewiss bemerkenswerth, steht aber in keiner direkten Beziehung zu dem von mir unter dem ausdrücklichen Vorbehalte »procentischer und thermischer« Vergleichbarkeit aufgestellten Volumgesetz.

Aus den experimentellen Untersuchungen, welche sich zunächst auf die höheren Partieen wichtiger homologer Reihen erstreckt haben, ergiebt sich die einfache Thatsache, dass der Erstarrungspunkt für ausgedehnte Reihen von Flüssigkeiten ein scharf gekennzeichneter Punkt der physikalischen Vergleichbarkeit ist.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1884.

336. F. Krafft und J. Bürger: Ueber einige höhere Homologe des Acetylchlorids.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber einige höhere Homologe des Acetylchlorids, welche schon mehrfach im Verlauf der Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper benutzt (diese Berichte XV, 1728; XVI, 3019) aber selbst noch nicht genauer untersucht worden sind, möchten wir in Folgendem wegen der allgemeinen Verwendbarkeit dieser Körper als Reagentien kurz das zunächst interessirende mittheilen.

In Betreff des Ausgangsmaterials, also der namentlich durch Vacuumdestillation gereinigten Säuren, ist hier nur auf das Frühere zu verweisen (diese Berichte XII, 1664—1673).

Bringt man, wie bereits angegeben, gleiche Moleküle zerriebene Säure und Phosphorpentachlorid zusammen, unterstützt die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und erhitzt zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur ca. 15 mm bis gegen 150°, so wiegt das in der Retorte zurückgebliebene Oel genau so viel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid $C_nH_{2n-1}OCl$ sich bilden muss. In der That liegt dann auch ein unmittelbar reines Präparat vor, wie aus der Untersuchung mehrerer solcher Produkte hervorgeht.

Das Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$ bildet eine bei der Rektifikation ohne das geringste Steigen des unter einem Druck von 15 mm sich auf 142.5° einstellenden Quecksilberfadens überdestillirende wasserhelle Flüssigkeit; dieselbe erstarrt beim Abkühlen mit schwefliger Säure krystallinisch, um bei — 17° C. wieder zu schmelzen. Die Analyse führte zu 66.15 pCt. Kohlenstoff, 10.92 pCt. Wasserstoff und 16.36 pCt. Chlor, während obige Formel 65.93 pCt. Kohlenstoff, 10.53 pCt. Wasserstoff und 16.21 pCt. Chlor verlangt. Die Substanz besitzt noch in ausgesprochener Weise den Geruch eines Säurechlorids und verändert sich an der feuchten Luft rasch, worauf beim Aufbewahren Rücksicht zu nehmen ist. — Das Laurylchlorid wurde probeweise zur Darstellung des Phenyl- und *p*-Kresyllaurinats verwandt. Man erhält diese Aether durch Erwärmen gleich molekularer Mischungen von Chlorid und Phenol, resp. *p*-Kresol im offenen Gefässe bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Das Phenyllaurinat $C_{18}H_{28}O_2$ (gefunden 78.22 pCt. Kohlenstoff, 10.31 pCt. Wasserstoff statt der berechneten Menge von 78.26 pCt. Kohlenstoff, 10.14 pCt. Wasserstoff) ist aus Weingeist leicht krystallisirbar und bildet perlmutterglänzende Blättchen. Es schmilzt bei 24.5° und siedet unter 15 mm bei 210° (Therm. i. D. bis 170°). Das *p*-Kresyllaurinat $C_{19}H_{30}O_2$ (gefunden 78.69 pCt. Kohlenstoff und 10.45 pCt. Wasserstoff; berechnet 78.62 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff) steht der vorgenannten Sub-

stanz in seinen Eigenschaften nicht ferne, indem es bei 28° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 219.5° siedet.

Das Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Liquidum. Es erstarrt in einer Kältemischung sofort und schmilzt bei — 1°. Unter 15 mm kocht es bei 168° und zeigt hierbei noch keine wesentliche Alteration. Die Elementarbestimmung wurde auch hier ausgeführt und ergab 67.84 pCt. Kohlenstoff, 11.31 pCt. Wasserstoff und 14.65 pCt. Chlor, während der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}OCl$ = 68.18 pCt. Kohlenstoff, 10.95 pCt. Wasserstoff und 14.36 pCt. Chlor entsprechen. — Die quantitative Gewinnung von Aethern ist auch mit dieser Substanz leicht. Das Phenylmyristat $C_{20}H_{32}O_2$ (gef. 79.05 pCt. Kohlenstoff, 10.64 pCt. Wasserstoff, berechnet 78.94 pCt. Kohlenstoff, 10.52 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 36° und siedet unter 15 mm bei 230° (Therm. i. D. bis 170°), während das *p*-Kresylmyristat $C_{21}H_{34}O_2$ (gef. 79.05 pCt. Kohlenstoff, 10.90 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.24 pCt. Kohlenstoff, 10.69 pCt. Wasserstoff) bei 39° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 239.5° siedet.

Das Palmitylchlorid schmilzt gegen 12° und siedet unter 15 mm bei 192.5°, freilich nicht ganz ohne Zersetzung, welche sich durch Steigen des Thermometers um einige Grade und durch Verbleiben eines dunklen Rückstandes in der Retorte bemerklich macht. Das überdestillirte war übrigens unverändertes Palmitylchlorid = $C_{16}H_{31}OCl$ und enthielt 69.91 pCt. Kohlenstoff, 11.55 pCt. Wasserstoff und 12.95 pCt. Chlor in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie, die für die Formel zu 69.97 pCt. Kohlenstoff, 11.29 pCt. Wasserstoff und 12.90 pCt. Chlor führt. Wegen der partiellen Zersetzlichkeit selbst bei der Verflüchtigung im stark luftverdünnten Raume erscheint es in diesem Falle geboten, das Produkt der Wechselwirkung von Säure und Fünffachchlorphosphor nicht zu destilliren, sondern direkt als Reagens zu verwenden. — Behufs Vergleichung mit den schon beschriebenen Chloriden wurde wiederum die glatte Bildung der Phenyl- und *p*-Kresyläther constatirt. Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2$ (gefunden 79.62 pCt. Kohlenstoff, 10.81 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.51 pCt. Kohlenstoff, 10.84 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 45° und siedet unter 15 mm bei 249.5°. Das *p*-Kresylpalmitat $C_{23}H_{38}O_2$ (gefunden 79.64 pCt. Kohlenstoff, 11.13 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.76 pCt. Kohlenstoff, 10.98 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 47° und siedet unter 15 mm bei 258°.

Zu vielfacher Anwendung geeignet erscheint endlich noch das Stearylchlorid. Dasselbe wurde ganz wie seine tieferen Homologen bereitet und gab auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{35}OCl$ scharf stimmende Zahlen, nämlich 71.20 pCt. Kohlenstoff, 11.69 pCt. Wasserstoff und 11.84 pCt. Chlor (statt, wie berechnet, 71.42 pCt. Kohlenstoff,

11.57 pCt. Wasserstoff und 11.71 pCt. Chlor). Das Chlorid der Stearinsäure bildet, besonders wenn beim Verjagen des Phosphoroxychlorids nicht über 150° erwärmt wurde, bei Zimmertemperatur eine blendend weisse Krystallmasse, welche bei 23° schmilzt. Weniger sorgfältige Darstellung führt leicht zu einem schwach gefärbten, aber darum noch immer sehr reinen Präparate. Unter 15 mm Druck siedete das Chlorid Anfangs bei 215°, doch tritt bei fortgesetzter Destillation alsbald eine merkliche Zersetzung ein. Zu Reaktionen ist also das nicht destillirte, übrigens gleich reine Stearylchlorid zu verwenden. Durch atmosphärische Feuchtigkeit oder durch Wasser wird auch dieses Säurechlorid rasch zersetzt. — Das Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2$ (gefunden 79.65 pCt. Kohlenstoff, 11.17 pCt. Wasserstoff, berechnet 80.00 pCt. Kohlenstoff, 11.11 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 52° und siedet unter 15 mm bei 267°. Das *p*-Kresylstearat $C_{25}H_{42}O_2$ (gefunden 80.43 pCt. Kohlenstoff, 11.52 pCt. Wasserstoff, berechnet 80.21 pCt. Kohlenstoff, 11.23 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 54° und siedet unter 15 mm bei 276°.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung dieser Säurechloride ersieht man sofort die regelmässige Aenderung der für sie beobachteten Constanten:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm
Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$ . . .	—17°	142.5°
Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ . . .	— 1°	168°
Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ . . .	12°	192.5°
Stearylchlorid $C_{18}H_{35}OCl$ . . .	23°	215°

Auch die nebenher bereiteten Aether zeigen bei der Gruppirung die für homologe Körper charakteristische Zunahme von Schmelz- und Siedepunkten:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm
Phenyllaurinat $C_{18}H_{28}O_2$	24.5°	210°
Phenylmyristat $C_{20}H_{32}O_2$	36°	230°
Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2$	45°	249.5°
Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2$	52°	267°
p-Kresyllaurinat $C_{19}H_{30}O_2$ . . .	28°	219.5°
p-Kresylmyristat $C_{21}H_{34}O_2$ . . .	39°	239.5°
p-Kresylpalmitat $C_{23}H_{38}O_2$ . . .	47°	258°
p-Kresylstearat $C_{25}H_{42}O_2$ . . .	54°	276°

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1884.

337. A. Schnell: Ueber Nitromethylsalicylaldehyd und einige daraus darstellbare Verbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DL; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Mai von Hrn. Tiemann.]

Vor einiger Zeit haben Tiemann und Ludwig[1]) ein den Farbwerken, vormals Meister, Lucius & Brüning, patentirtes Verfahren[2]) zur Darstellung von Vanillin aus Benzaldehyd einer experimentellen Prüfung unterworfen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass eine in der betreffenden Patentbeschreibung gegebene Vorschrift zur Umwandlung von Metanitrobenzaldehyd in Metoxybenzaldehyd durch subsequentes Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren der ersten Verbindung sich vortrefflich zur Darstellung des Metoxybenzaldehyds eignet, dass aber, abweichend von den in der Patentbeschreibung gemachten Angaben, 1) bei der Nitrirung des Methylmetoxybenzaldehyds nicht drei isomere Mononitroderivate, sondern alsbald zwei isomere Dinitroderivate dieser Verbindung entstehen, und dass 2) bei dem Nitriren des Metoxybenzaldehyds nicht drei, sondern nur zwei mononitrirte Metoxybenzaldehyde gebildet werden, nämlich der bei 128° schmelzende α-Nitrometoxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende β-Nitrometoxybenzaldehyd.

Dem ersteren Körper entspricht der bei 107° schmelzende α-Nitromethylmetoxybenzaldehyd, dem zweiten der bei 82—83° schmelzende β-Nitromethylmetoxybenzaldehyd. Die letztere Verbindung giebt die von A. Baeyer und V. Drewsen[3]) aufgefundene Reaction, d. h. sie geht bei der Einwirkung von Aceton und verdünnter Alkalilauge in einen methoxylirten Indigo über. Es folgt daraus, dass die Nitrogruppe im β-Nitromethylmetoxybenzaldehyd in einer Ortho-Beziehung zu der Aldehydgruppe stehen muss. Der α-Nitromethylmetoxybenzaldehyd giebt die Reaction von Baeyer und Drewsen nicht, liefert aber bei auf einander folgendem Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren kleine Mengen eines nach Vanillin riechenden Oeles und ist demnach voraussichtlich ein paranitrirter, metamethoxylirter Benzaldehyd. Alle Bemühungen, den α-Nitromethylmetoxybenzaldehyd mittelst dieser Reactionen in glatter Weise in Vanillin umzuwandeln, sind bis jetzt gescheitert, und ebenso wenig ist es gelungen, einen dem β-Nitromethylmetoxybenzaldehyd entsprechenden hydroxylirten Methylmetoxybenzaldehyd zu gewinnen. Es war daher interessant, festzustellen, ob der

---

[1]) Diese Berichte XV, 2043 und 3052.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 18016 vom 20. September 1881 und Zusatz-Patent Nr. 20116.

[3]) Diese Berichte XV, 2856.

Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe auch bei anderen mononitrirten Methoxybenzaldehyden ähnliche Schwierigkeiten bietet.

Ein mononitrirter Methoxybenzaldehyd, welcher sich leicht in jeder beliebigen Menge beschaffen lässt, ist der zuerst von Perkin[1]) dargestellte, von Voswinkel[2]) näher untersuchte Nitromethylsalicylaldehyd. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, durch den Versuch zu ermitteln, ob und in welcher Weise die Nitrogruppe in diesem Körper sich gegen eine Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe austauschen lässt, und gleichzeitig auch die bisher unbekannte Constitution desselben zu erforschen. Die von mir angestellten Versuche haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert.

Metanitromethylsalicylaldehyd[a]), $C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2)$,

wird, wie schon Voswinkel gezeigt hat, beim Eintragen des bei 53° schmelzenden Methylsalicylaldehyds in rauchende Salpetersäure erhalten. Wenn man darauf achtet, dass die Temperatur der Flüssigkeit beim Nitriren nicht über 15° steigt, so gewinnt man beim Eingiessen der salpetersauren Lösung in Wasser circa 105 pCt. von dem angewandten Methylsalicylaldehyd an reinem Nitromethylsalicylaldehyd.

Der letztere lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen; er scheidet sich beim Erkalten der Lösung in weissen, glänzenden Nadeln aus, die bei 89—90° schmelzen. Die Reinheit des zu meinen Versuchen benutzten Nitromethylsalicylaldehyds habe ich durch die Elementaranalyse controlirt.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_8	96	53.03	52.77	52.70	—	pCt.
H_7	7	3.87	4.17	4.14	—	»
N	14	7.74	—	—	7.89	»
O_4	64	35.36				
	181	100.00.				

Alle Versuche, den Nitromethylsalicylaldehyd durch subsequentes Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren in einen hydroxylirten Methylsalicylaldehyd umzuwandeln, sind erfolglos geblieben. Zwar bildet sich, wenn man eine Auflösung von Nitromethylsalicylaldehyd in wässerigem Ammoniak mit einer zur Reduction der Nitrogruppe genügenden

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 305.

[2]) Diese Berichte XV, 2027.

[a]) Die Stellungsbezeichnung der substituirenden Gruppen bei dieser sowie bei den folgenden Formeln bezieht sich immer auf die Kohlenstoffseitenkette als 1 und findet in den nachstehend beschriebenen Versuchen ihre Begründung.

Menge Eisensulfat versetzt, die Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Niederschlage 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und noch heiss von dem entstandenen rothbraunen Eisenoxydhydrat abfiltrirt, eine beim Erkalten der Lösung sich krystallinisch abscheidende Substanz, welche zugleich die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Amins zeigt, mithin voraussichtlich ein amidirter Methylsalicylaldehyd ist. Dieselbe hat sich jedoch als so leicht zersetzlich erwiesen und ist dabei so schwierig in etwas grösserer Menge zu erhalten, dass ich schliesslich darauf Verzicht geleistet habe, sie weiter als Ausgangsmaterial für die Darstellung eines hydroxylirten Methylsalicylaldehyds zu benutzen. Die Methode, welche vortreffliche Dienste bei der Umwandlung von Metanitrobenzaldehyd in Metoxybenzaldehyd leistet, ist mithin auf den nitrirten Methylsalicylaldehyd ebenso wenig anwendbar wie auf die nitrirten Methylmetoxybenzaldehyde.

Benzaldehyd und seine Substitutionsproducte gehen unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Zimmtsäure resp. substituirte Zimmtsäuren über. Die nitrirten Zimmtsäuren lassen sich weit glatter als nitrirte Benzaldehyde amidiren, diazotiren und hydroxyliren; Zimmtsäure und ihre im Benzolkern substituirten Abkömmlinge werden bei der Einwirkung oxydirender Agentien in Benzaldehyd bezw. substituirte Benzaldehyde zurückverwandelt.

Die vorher erwähnten Misserfolge haben mich veranlasst, auf diesem Umwege die Lösung der oben präcisirten Aufgaben zu versuchen.

Metanitroorthomethoxyzimmtsäure,

$$C_6H_3(CH{=}\overset{1}{C}H{-}COOH)(O\overset{2}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2).$$

5 Theile Metanitromethylsalicylaldehyd werden mit 15 Theilen Essigsäureanhydrid und 5 Theilen frisch geschmolzenen, wasserfreien Natriumacetats etwa 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird mit Wasser behandelt und die dadurch erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Natriumcarbonat entzieht dieser ätherischen Lösung den grössten Theil der gebildeten Metanitroorthomethoxyzimmtsäure. Dieselbe scheidet sich beim Ansäuern der Sodalösung in schmutzig weissen Flocken ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, weissen, bei 238° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol; von kaltem Wasser wird sie nur wenig, von heissem Wasser in etwas reichlicherer Menge aufgenommen. Aus der oben erwähnten ätherischen Lösung lassen sich leicht noch weitere Mengen der Säure, allerdings in weniger reinem Zustande, gewinnen, wenn man den Aether verdunstet, den Rückstand mit Sodalösung auskocht und diese mit verdünnter Schwefel-

säure versetzt. Die Ausbeuten an Metanitroorthomethoxyzimmtsäure sind so bis auf 80 pCt. von dem angewandten Aldehyd zu bringen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{10}	120	53.81	54.21	53.90	—	pCt.
H_9	9	4.04	4.29	4.49	—	»
O_5	80	35.87	—	—	—	»
N	14	6.28	—	—	6.25	»
	223	100.00.				

Eine neutrale Lösung von metanitroorthomethoxyzimmtsaurem Ammoniak giebt folgende Reactionen: Chlorbarium fällt ein weisses, in heissem Wasser lösliches Bariumsalz, Chlorcalcium ein weisses, leichter lösliches Calciumsalz; Bleiacetat bewirkt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, aber dabei verharzt, während das durch Kupfersulfat gefällte grünblaue Kupfersalz fast unlöslich ist. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein schönes, weisses, ziemlich schwer und ohne Verharzung lösliches Silbersalz ab.

Die Analyse des Barium-, Calcium- und Silbersalzes ergab folgende Werthe:

Ber. für $(C_{10}H_8O_5N)_2Ba$		Gefunden
Ba	23.58	23.68 pCt.
Ber. für $(C_{10}H_8O_5N)_2Ca$		Gefunden
Ca	8.26	8.31 pCt.
Ber. für $C_{10}H_8O_5NAg$		Gefunden
Ag	32.72	32.59 pCt.

Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure,

$$C_6H_3(CH{=}\overset{1}{C}H{-}COOH)O\overset{2}{C}H_3)(N\overset{5}{H}_2).$$

Diese Säure lässt sich in folgender Weise gewinnen. Man löst Metanitroorthomethoxyzimmtsäure in einem Ueberschuss von heissem, wässerigem Ammoniak. Dazu giebt man eine Lösung der zur Reduction der Nitrogruppe erforderlichen Menge Eisensulfat und digerirt das Ganze etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Uebersättigt man die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit schwach mit Essigsäure, so scheidet sich die gebildete Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure nach einigem Stehen in schönen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser constant bei 189° schmelzen. Die Verbindung ist schwach röthlich gefärbt, löst sich fast gar nicht in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{10}	120	62.18	62.16	—	pCt.
H_{11}	11	5.70	5.95	—	»
N	14	7.25	—	7.47	»
O_3	48	24.87	—	—	»
	193	100.00			

Aus der Lösung des Ammoniaksalzes der Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure schlägt Silbernitrat ein weisses, voluminöses, beim Erwärmen verharzendes Silbersalz nieder; durch Bleiacetat wird ein gelbes Bleisalz, durch Kupfersulfat aus stark verdünnter Lösung ein dunkelgrünes, in heissem Wasser fast unlösliches Kupfersalz und durch Zinksulfat ein weisses, schwer lösliches Zinksalz gefällt.

Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazochlorid,

$$C_6H_3(CH{=}CH\overset{1}{-}COOH)(O\overset{2}{C}H_3)(N-\overset{5}{N}-Cl).$$

Ein Theil der vorherbeschriebenen Säure wird mit 3 Theilen concentrirter, wässeriger Salzsäure zu einem Brei verrieben und nach und nach mit einer Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit in 10 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren versetzt. Man erhält so eine dunkel rothbraune, völlig klare Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen das Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazochlorid in gelben Krystallen abscheidet. Bei dem Auflösen der Verbindung in kaltem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether wird zuerst ein weisser Niederschlag erzeugt, der sich rasch roth und zuletzt schwarz färbt, indem Zersetzung eintritt. Dieser leichten Zersetzlichkeit wegen habe ich von einer Analyse der Verbindung Abstand genommen. Im Schmelzrohr erhitzt zersetzen sich die obigen Krystalle bei etwa 102°.

Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazonitrat,

$$C_6H_3(CH{=}CH\overset{1}{-}COOH)(O\overset{2}{C}H_3)(N-\overset{5}{N}-NO_3),$$

wird in schönen, gelben Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung des vorher beschriebenen Diazochlorids vorsichtig gelinde erwärmt, Salpetersäure hinzugefügt und die Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Die reine Verbindung verpufft im Schmelzrohr bei 151—152°, ist etwas löslich in warmem Wasser, wird aber von kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast garnicht aufgenommen. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	44.95	—	pCt.
H_9	9	3.37	—	»
O_6	96	35.95	—	»
N_3	42	15.73	15.31	»
	267	100.00		

Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H = CH - COOH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{5}{O}H).$$

Wenn man das Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazochlorid oder besser das reine Nitrat mit Wasser kocht, so entwickeln sich reichliche Mengen von Stickstoff, während die Flüssigkeit sich allmählich dunkler färbt. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure in kleinen, gelben Krystallen, welche, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, constant bei 179—180° schmelzen. Die Säure löst sich fast gar nicht in kaltem, gut dagegen in heissem Wasser, und wird von Alkohol, Aether und Benzol mit Leichtigkeit aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{10}	120	61.85	61.74	61.71	pCt.
H_{10}	10	5.16	5.30	5.29	»
O_4	64	32.99	—	—	»
	194	100.00			

Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes der Säure fällt Bariumchlorid ein gelbes Bariumsalz, Silbernitrat ein gelbes Silbersalz, das sich beim Erwärmen löst, jedoch dabei grösstentheils verharzt; ebenso verhält sich das durch Bleiacetat abgeschiedene röthlich weisse Bleisalz. Zinksulfat giebt einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, während auf Zusatz von Kupfersulfat ein hellgrünes Kupfersalz sich ausscheidet, welches sich in heissem Wasser nicht löst, von Ammoniak jedoch leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen wird.

Um Anhaltspunkte für die Bestimmung des Orts der substituirenden Gruppen in den vorher beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, habe ich versucht, durch Schmelzen der zuletzt beschriebenen Zimmtsäure mit Kalihydrat zu einer Dioxybenzoësäure zu gelangen. Bei der Kalischmelze waren tiefgreifende Zersetzungen nicht zu vermeiden; dieselbe lieferte daher nur geringe Quantitäten eines krystallisirten Productes, welches sich als ein Gemenge verschiedener Dioxybenzoësäuren erwies. Unzweifelhaft treten unter den angegebenen Bedin-

gungen molekulare Umlagerungen ein. Ich habe daher diesen Weg behufs Aufklärung der Constitution der von mir untersuchten Verbindungen nicht weiter verfolgen können.

Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H{=}CH{-}COOH)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{5}{C}H_3).$$

Die weitere Methylirung der Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure gelingt leicht, wenn man auf das secundäre Kaliumsalz derselben in methylalkoholischer Lösung Jodmethyl einwirken lässt. Man erhält dabei zunächst einen Trimethyläther, ein rothbraunes, dickflüssiges Oel von der Formel:

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H{=}CH{-}COOCH_3)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{5}{C}H_3).$$

Ich habe diesen Körper nicht weiter untersucht, sondern direct durch Kalilauge zersetzt und die alkalische Lösung angesäuert. Dabei wird die Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure in schönen, hellgelben Nadeln gefällt, die sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und bei 143° constant schmelzen. Die ätherische Lösung der Säure zeigt eine grüne Fluorescenz.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	63.46	63.27	pCt.
H_{12}	12	5.77	5.91	»
O_4	64	30.77	—	»
	208	100.00		

In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure bewirkt Bleiacetat einen weissen, beim Erwärmen verharzenden, Kupfersulfat einen blaugrünen, beim Kochen fast unlöslichen Niederschlag; Silbernitrat fällt ein weisses, ziemlich leicht lösliches, an der Luft sich schnell schwärzendes Silbersalz. Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_4Ag$	Gefunden
Ag	34.28	34.48 pCt.

Dimethylgentisinaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{5}{C}H_3)$.

Die Oxydation der eben beschriebenen Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure zu dem entsprechenden Dimethoxybenzaldehyd vermittelst Kaliumpermanganat verläuft glatt, wenn man die folgenden Bedingungen inne hält. Man löst 1 Theil der Säure in möglichst wenig wässerigem Natriumcarbonat und füllt die Flüssigkeit mit Wasser zu 100 Theilen auf. Dazu giebt man nach und nach von einer Lösung von 1 Theil Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser die zur Oxy-

dation nöthige Menge und lässt das Ganze einige Zeit stehen. Nachdem man filtrirt, schüttelt man die Lösung mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung durch Natriumbisulfit den gebildeten Aldehyd. Aus dieser Doppelverbindung wird derselbe in ganz feinen, glänzenden, farblosen Nadeln gewonnen, die, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, constant bei 50—51° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$		Gefunden	
C_9	108	65.06	64.81	pCt.
H_{10}	10	6.02	6.17	»
O_3	48	28.92	—	»
	166	100.00		

Die Verbindung wird durch concentrirte Schwefelsäure orangeroth gefärbt; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction und entwickelt beim Erwärmen einen eigenthümlichen, rübenähnlichen Geruch. Sie ist mithin identisch mit dem von Tiemann und Müller[1]) zuerst dargestellten Dimethylgentisinaldehyd und hat mithin die durch die obige Formel ausgedrückte Constitution.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass die Nitrogruppe beim Nitriren des Methylsalicylaldehyds ebenso wie beim Nitriren des Benzaldehyds in eine Metastellung zur Aldehydgruppe tritt, und dass mithin der Nitromethylsalicylaldehyd als Metanitromethylsalicylaldehyd zu bezeichnen ist. Es geht daraus ferner hervor, dass man auf dem von mir eingeschlagenen Umwege mit Leichtigkeit zu einer Verbindung gelangen kann, welche an Stelle der Nitrogruppe im Metanitroorthomethoxybenzaldehyd eine Methoxylgruppe enthält. Es ist somit auch nicht mehr zweifelhaft, dass der entsprechende metahydroxylirte, orthomethoxylirte Benzaldehyd entstehen wird, wenn man statt der beschriebenen dimethoxylirten Zimmtsäure die metaacetoxylirte, orthomethoxylirte Zimmtsäure einer geeigneten Oxydation mit Chamäleonlösung unterwirft. — Ich bin genöthigt, meine Versuche für einige Zeit zu unterbrechen, beabsichtige jedoch, von dem fraglichen Acetylderivat, dessen Darstellung einige Schwierigkeiten bereitet, grössere Mengen zu bereiten und werde mir später erlauben, über die Umwandlung desselben in Metaoxyorthomethoxybenzaldehyd weiter zu berichten.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1986.

338. S. Gabriel: Condensationsproducte aus Phtalsäureanhydrid.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLI.)

[Vorgetragen vom Verfasser am 12. Mai.]

I. Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther.

In einer früheren Abhandlung (diese Ber. XIV, 926) habe ich bereits kurz mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (200 g) auf Acetessigäther (200 g) bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat (20 g) zwei krystallisirte Verbindungen entstehen. Zur Gewinnung derselben wird das erwähnte Gemisch in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben auf 130—150° im Oelbade erhitzt; dabei entweichen bedeutende Mengen von Kohlensäure und niedrig siedenden Flüssigkeiten. Der Kolbeninhalt färbt sich anfangs violett später dunkelbraunroth und nimmt schliesslich durch Abscheidung gelber Krystalle breiige Beschaffenheit an. Nach Verlauf von 2—3 Stunden wird das Reactionsproduct vor völligem Erkalten mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol vermischt und nach dem Abkühlen filtrirt. Auf dem Filter verbleibt nach völligem Auswaschen mit Alkohol eine citronengelbe, seidenglänzende Krystallmasse (32—36 g). Trägt man selbige in siedenden Eisessig ein und filtrirt heiss, so bleibt auf dem Filter Tri-o-benzoylenbenzol, $C_6^{VI}[C_6H_4 . CO]_2$ (2—8 g), zurück, und aus dem Filtrate scheidet sich während des Erkaltens ein ebenfalls gelber Körper (22—25 g) aus, welcher in feinen Nadeln krystallisirt, bei 209—211° schmilzt und den Analysen zufolge durch die Formel $C_{12}H_8O_2$:

	Gefunden		Berechnet
C	78.26	78.39	78.26 pCt.
H	4.49	4.40	4.35 »

gegeben werden konnte. Diese Formel durfte begreiflicherweise nicht als eine endgültige betrachtet werden, da es damals nicht gelungen war, Derivate des Körpers zu gewinnen. Ich habe die Untersuchung der Verbindung wieder aufgenommen und theile die bisher erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Dass die Verbindung in der That der Formel $C_{12}H_8O_2$ oder einem Multiplum derselben entspricht, zeigt der durch Einwirkung der Salpetersäure gebildete Körper.

Trägt man 1.5 g der bei 209—211° schmelzenden Verbindung in 30 g rothe, rauchende Salpetersäure ein und giesst die Lösung in Wasser, so erhält man eine braungelbe Fällung, welche nach dem Auskochen mit Eisessig und Lösen mit siedendem Nitrobenzol in feinen, bräunlich-

gelben, zu Gruppen vereinten Nadeln anschiesst, die in siedendem Eisessig wenig löslich, über 280° schmelzen. Die Analysen ergaben, dass sich das Nitroproduct durch die Formel $C_{19}H_7O_9 . NO_2$ ausdrücken lässt:

	Ber. für $C_{19}H_7NO_4$	Gefunden
C	62.88	62.88 pCt.
H	3.06	3.23 »
N	6.11	6.39 »

Die Formeln des Nitroproductes sowie des Ausgangsmaterials müssen jedoch verdoppelt werden, wie das Verhalten des letzteren gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor erwies.

Wird 1 Theil der bei 209—211° schmelzenden Verbindung mit 7 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1 Theil rothen Phosphors 3 Stunden auf 170—175° erhitzt, so findet sich im Rohr eine braunrothe, starre Masse, welche aus dem überschüssigen Phosphor besteht, der von farblosen Krystallen durchsetzt ist. Zur Isolirung der letzteren wird die Masse von anhaftender Jodwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser befreit, dann getrocknet, in siedenden Eisessig eingetragen und die Lösung heiss filtrirt, wobei der rothe Phosphor auf dem Filter bleibt. Das Filtrat scheidet während des Erkaltens lange, vollkommen farblose Krystalle (0.6 g) aus, welche bei 173° schmelzen und der Analyse zufolge die Formel $C_{21}H_{16}$ besitzen:

	Ber. für $C_{21}H_{16}$	Gefunden
C	94.03	93.79 pCt.
H	5.97	6.17 »

Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Abkömmlinge in der nächst folgenden Abhandlung besprochen werden, und für welchen die Bezeichnung

Phtalacen, $C_{21}H_{16}$,

gewählt ist, weil er von einem Derivat der Phtalsäure und des Acetessigäthers stammt, löst sich nur mässig in heissem Eisessig, noch schwieriger in heissem Alkohol. Um seine Bildung aus der gelben Substanz, welche bisher durch Formel $C_{12}H_8O_2$ gegeben wurde, zu verstehen, muss man die Formel derselben verdoppeln zu $C_{24}H_{16}O_4$. Ueber den Verbleib der 3 Kohlenstoffatome bei der Entstehung des 21 Atome Kohlenstoff enthaltenden Phtalacens aus $C_{24}H_{16}O_4$ giebt die folgende Gleichung Rechenschaft:

$$C_{24}H_{16}O_4 + 9HJ = C_{21}H_{16} + 2H_2O + CO_2 + C_2H_5J + J_8.$$

Die Verbindung $C_{24}H_{16}O_4$ konnte hiernach als der Aethyläther einer Carbonsäure, d. h. als $C_{21}H_{11}O_2 . COOC_2H_5$ aufgefasst werden; wird der Complex $C_{21}H_{12}O_2$, welcher sich als Phtalacen darstellt, in welchem 4 Wasserstoffatome durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind,

mit Phtalacon bezeichnet, so erhält die Verbindung $C_{24}H_{16}O_4$ den Namen:

Phtalaconcarbonsäureäther, $C_{21}H_{11}O_2 . CO_2 . C_2H_5$.

Die oben erwähnte Bildungsgleichung des Phtalacens findet nun durch die Untersuchung der bei der Reaction auftretenden Nebenproducte erwünschte Bestätigung: zunächst entweicht nämlich beim Oeffnen der Digestionsröhren eine erhebliche Menge Kohlensäure, und wenn man den Röhreninhalt im Wasserbad erhitzt, so destillirt eine jodhaltige Flüssigkeit ab, welche sich durch ihren Geruch und Siedepunkt unzweifelhaft als Jodäthyl zu erkennen giebt.

Nachdem durch die Untersuchung mehrerer Abkömmlinge des Phtalacens (siehe die folgende Abhandlung) die Molekularformel des Kohlenwasserstoffs mit Sicherheit ermittelt war, wurden Versuche angestellt, die in der Verbindung $C_{24}H_{16}O_4$, Phtalaconcarbonsäureäther, angenommene Phtalaconcarbonsäure zu isoliren. Zu dem Ende erhitzte man den genannten Aether 4 Stunden mit rauchender Salzsäure auf etwa 250°. Die Digestionsröhren öffneten sich nach dem Erkalten unter Druck, und es entwich ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl. Ausserdem war aber auch Kohlensäure abgespalten worden, was auf einen weitergehenden Zerfall des Aethers hindeutete. Das in der Salzsäure schwimmende graubraune, glasige Reactionsproduct lieferte, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, haarfeine, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt (anfänglich 270—275°) durch wiederholtes Umkrystallisiren langsam und stetig stieg, so dass bei den geringen Mengen des schwer zu beschaffenden Materials an eine gründliche Reinigung des offenbar vorliegenden Gemisches nicht zu denken war. Günstigere Resultate wurden erzielt, als statt der Salzsäure Schwefelsäure zur Spaltung des Aethers in Anwendung gebracht wurde.

Trägt man Phtalaconcarbonsäureäther in concentrirte Schwefelsäure (40 Theile) ein, so entsteht eine blutrothe Lösung; selbige wird ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wodurch eine citronengelbe Fällung sich abscheidet, welche man wie folgt zur Analyse reinigt.

Die Fällung wird in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sie sich nach längerem Stehen in Form eines aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Breies abscheidet. Darnach wird sie aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und schliesslich nochmals in siedendem Alkohol gelöst. Versetzt man nun die kochende, alkoholische Lösung mit heissem (klarem) alkoholischen Kali, so erstarrt sie sofort zu einem Brei feiner gelber Nadeln, welche abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{22}H_{13}KO_5$		Gefunden
C	66.65	66.32 pCt.
H	3.28	3.34 »
K	9.87	9.99 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf

Phtalaconcarbonsaures Kalium, $C_{21}H_{11}O_2.CO_2K + H_2O$.

In analoger Weise lässt sich das Natriumsalz, $C_{21}H_{11}O_2.CO_2Na + H_2O$, bereiten, welches dem Kaliumsalz völlig gleicht und dessen Analyse hier Platz finden möge:

Ber. für $C_{22}H_{13}NaO_5$		Gefunden
C	69.47	68.67 pCt.
H	3.42	3.74 »
Na	6.05	6.64 »

Das Natriumsalz war durch Zusatz von viel siedendem Alkohol zunächst wieder in Lösung gebracht worden und hatte sich darnach während des Erkaltens in feinen, goldgelben Nadeln abgeschieden. Der etwas zu hohe Natrium- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt ist gewiss durch geringe Verunreinigung mit Natriumcarbonat bedingt, welches sich durch Absorption von Kohlensäure während des Erkaltens der Lösung gebildet haben konnte.

Die aus den Alkalisalzen durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene und aus Eisessig umkrystallisirte

Phtalaconcarbonsäure, $C_{21}H_{11}O_2.COOH$,

zeigte bei der Analyse genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{22}H_{12}O_4$		Gefunden
C	77.65	77.62 pCt.
H	3.53	3.62 »

Die Säure bildet gelbe, mikroskopische Nädelchen, welche bei 280—281.5° schmelzen, mässig in heissem Alkohol, noch weniger in heissem Eisessig löslich sind; wenn man die Säure in viel Wasser vertheilt und sehr wenig Ammoniak oder fixes Alkali hinzusetzt, so geht sie, besonders durch Erwärmen, mit gelber Farbe in Lösung, doch scheidet sich auf Zusatz von mehr Base das Salz der Säure aus dieser Lösung wieder aus.

Das Ammoniaksalz besitzt ebenfalls gelbe Farbe und giebt beim Trocknen Ammoniak ab. In einer Probe desselben wurden daher nur 1.91 pCt. Stickstoff gefunden.

Um die Function der Sauerstoffatome in dem Phtalacon genannten Complex zu ermitteln, wurden die Phtalaconcarbonsäure sowie ihr Aether gegen Zinkstaub und gegen Hydroxylamin geprüft. Die im Folgenden beschriebenen Versuche machen es höchst wahrscheinlich,

dass beide Sauerstoffatome an je einem Kohlenstoffatom mit doppelter Bindung haften, d. h. dass zwei Carbonyle (CO) im Phtalacon vorhanden sind.

Phtalaconcarbonsäureäther und Zinkstaub. Wenn man 2 g des Aethers in 40 g siedenden Eisessigs löst, die Lösung auf das Wasserbad stellt, Zinkstaub zusetzt und etwa 5 Minuten unter wiederholtem Schütteln digerirt, so entfärbt sich die über dem Zink stehende Flüssigkeit fast vollständig und scheidet nach dem Filtriren und 12stündigem Stehen ein fast farbloses, schwach gelbliches Krystallpulver ab; selbiges wird zunächst mit Eisessig, dann zur Entfernung etwa anhaftenden Zinkacetats mit siedendem Wasser ausgewaschen; aus den Filtraten lassen sich durch Wasserzusatz harzige oder flockige Substanzen ausfällen, deren Menge mit der Dauer der Reduction und mit der Temperatur während derselben wächst. Die weissen Krystalle schmelzen bei 211—213° und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	77.42	77.77	77.98 pCt.
H	5.36	5.57	5.54 »

Auf je ein Sauerstoffatom des Phtalacons scheinen demnach je 2 Atome Wasserstoff fixirt worden, d. h. die Gruppen CO in die Gruppe CH.OH übergegangen zu sein. Die Verbindung $C_{24}H_{20}O_4$ wäre demnach als

Hydrophtalaconcarbonsäureäther, $C_{21}H_{13}(OH)_2 . CO_2C_2H_5$,

zu bezeichnen.

Dieser Aether zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Eindampfen mit Alkalilauge; er verwandelt sich dabei in ein dunkles Harz, welches mit heissem Wasser digerirt eine prächtig indigblaue Lösung giebt, während gelbe Krystalle zurückbleiben. Ich gedenke später auf diese Reaction zurück zu kommen.

Phtalaconcarbonsäureäther und Hydroxylamin. Wird 1 Theil des ersteren mit 0.5 Theilen salzsauren Hydroxylamins, ca. 20 ccm Alkohols und wenigen Tropfen Salzsäure 3 Stunden auf etwa 180° erhitzt, der Rohrinhalt — eine von Krystallen durchsetzte Flüssigkeit — auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser vom überschüssigen Hydroxylaminsalz befreit, mit Natronlauge versetzt, über freiem Feuer stark eingeengt und dann Wasser hinzugefügt, so geht das auf der Lauge schwimmende, braune Harz grossentheils mit gelbrother Farbe in Lösung. Filtrirt man letztere und übersättigt sie mit Salzsäure, so entsteht eine anfangs schleimige, bald pulverige Fällung. Dieselbe wird mit siedendem Alkohol, worin sie schwerlöslich, aufgenommen und die heisse Lösung mit $^1/_3$—$^1/_2$ Volumen siedenden Wassers

versetzt; beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 263—264° schmelzen. In kochende gewöhnliche Alkalilauge eingetragen lösen sie sich nicht; erst wenn man eindampft, verwandeln sich die Krystalle schliesslich in ein braunrothes Oel, welches mit Wasser wiederum eine klare, gelbrothe Lösung giebt, die auf Säurezusatz die ursprüngliche, bei 263—264° schmelzende Substanz abscheidet und auch schon beim Stehen an der Luft — durch Anziehung von Kohlensäure — sich trübt. Die Elementaranalyse lieferte die folgenden Werthe:

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4N_2$	Gefunden
C	72.36	72.49 pCt.
H	4.52	4.69 »
N	7.04	7.15 »

Die neue Substanz ist mithin folgender Gleichung gemäss entstanden: $C_{21}H_{11}O_2.CO_2C_2H_5 + 2NH_3O - 2H_2O = C_{21}H_{11}(NOH)_2.CO_2C_2H_5 = C_{24}H_{18}N_2O_4$ und würde demnach als

Dioximidophtalacencarbonsäureäther

aufzufassen sein.

Das nunmehr zu schildernde Verhalten der freien Phtalaconsäure gegen Zinkstaub sowie gegen Hydroxylamin stellt sich demjenigen des Säureäthers völlig an die Seite und lässt also erkennen, dass während der Verseifung des Aethers durch concentrirte Schwefelsäure die Lagerung der Sauerstoffatome offenbar keine Aenderung erfahren hat.

Phtalaconcarbonsäure und Zinkstaub. Rohe Phtalaconcarbonsäure wird mit Wasser und überschüssiger Natronlauge übergossen, erhitzt und die von ausgeschiedenem Natriumsalz erfüllte Flüssigkeit unter Zusatz von Zinkstaub und häufigem Umschütteln so lange gekocht, bis die Gelbfärbung fast völlig verschwunden ist, was eventuell durch Zusatz von mehr Alkali beschleunigt werden kann. Filtrirt man nun vom Zinkstaub ab und übersättigt das Filtrat heiss mit Salzsäure, so fällt ein weisser, pulveriger Niederschlag, welcher getrocknet eine kreideartige Masse bildet. Letztere wird in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und alsdann vorsichtig so weit eingedampft, bis sich körnig-flockige Massen abscheiden; dieselben vermehren sich noch während des Erkaltens, werden mit Eisessig abgewaschen und bestehen aus mikroskopischen, farblosen Nadeln, welche oberhalb 280° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_4$	Gefunden
C	76.74	75.81 pCt.
H	4.65	5.08 »

Die gefundene Kohlenstoffzahl bleibt hinter der für

Hydrophtalaconcarbonsäure, $C_{21}H_{13}(OH)_2CO_2H$,

berechneten allerdings um fast 1 pCt. zurück, was wohl einem geringen Aschengehalt (Zink) der Verbindung zugeschrieben werden darf; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren erschien aber unthunlich, weil dabei ein grosser Theil der Substanz in amorphe Massen übergeht. Ein nicht viel besseres Resultat lieferte die Analyse des Silbersalzes, welches sich in Nadelgruppen abscheidet, wenn man eine siedende Lösung der Säure in Ammoniak — der Ueberschuss desselben ist durch Kochen zu verjagen — mit heisser Silbernitratlösung versetzt und dann erkalten lässt:

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_4Ag$	Gefunden
Silber	23.95	23.47 pCt.

Befriedigendere analytische Daten gab dagegen das durch Einwirkung von

Phtalaconcarbonsäure auf Hydroxylamin entstehende Produkt. Selbiges wird gewonnen, wenn man 1 Theil der Säure und 0.5 Theile Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure 2 Stunden auf 180° erhitzt; der Rohrinhalt wird eingedampft, mit Wasser abgewaschen, mit heissem Alkohol, worin er leicht löslich, aufgenommen, dann mit Eisessig, worin er schwerlöslich, versetzt und die Lösung gekocht, bis nur noch Eisessigdämpfe entweichen. Die Flüssigkeit setzt während des Erkaltens bräunlich-gelbe, derbe, zu Gruppen vereinte Nadeln ab, welche bei 272—273° nach vorangehender Bräunung unter Schäumen schmelzen.

Der Körper ist

Dioximidophtalacencarbonsäure, $C_{21}H_{11}(NOH)_2 . COOH$.

	Ber. für $C_{22}H_{11}N_2O_4$	Gefunden
C	71.35	71.30 pCt.
H	3.78	3.92 »
N	7.57	7.40 »

Die Säure giebt mit Natronlauge eine gelbe Lösung, welche durch überschüssiges Alkali nicht gefällt wird (Unterschied von der Phtalaconcarbonsäure).

Es wäre verfrüht, aus dem im Vorangehenden geschilderten Verhalten der Phtalaconcarbonsäure resp. ihres Aethers weitere Schlüsse zu ziehen auf die Constitution des Phtalacons; nur soviel liesse sich allenfalls behaupten, dass die beiden Carbonyle des Phtalacons in directer Bindung mit einander stehen, da beide durch Hydroxylamin in die Gruppen C(NOH) verwandelt werden: denn nach V. Meyer[1]) reagiren

[1]) Diese Berichte XVII, 819.

alle diejenigen Doppelketone, in welchen die beiden CO-gruppen durch andere Complexe von einander getrennt sind (wie z. B. im Anthrachinon), nur mit einem Molekül Hydroxylamin.

Auch die Bildungsweise des Phtalaconcarbonsäureäthers aus Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther, welche z. B. in der Gleichung:

$$2\,C_6H_4(CO)_2O + 2\,CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{24}H_{16}O_4 + 2\,CO_2 + 3\,H_2O + C_2H_5OH$$

einen Ausdruck findet, bleibt noch ungewiss bis zur Ermittlung der Constitution des Phtalacons, resp. Phtalacens. Die Aufstellung einer Bildungsgleichung ist ferner dadurch erschwert, dass die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Acetessigäther sehr complex verläuft; denn abgesehen vom Phtalaconcarbonsäureäther und vom Tribenzoylenbenzol entstehen nicht unbeträchtliche Mengen anderer Producte, welche aus dem alkoholischen Filtrat des Reactionsproductes (siehe Anfang der Abhandlung) auf Wasserzusatz in Form braunrother Schmieren ausfallen.

II. Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäther.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen hatte, wie bereits mitgetheilt (diese Berichte XIV, 925), zum Tribenzoylenbenzol und zu einer bei 217—219.5° schmelzenden, gelben, aus Alkohol oder Eisessig in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung geführt, welche den Analysen zufolge durch die Formel $C_9H_6O_2$ gegeben und vorläufig als Methylenphtalyl, $C_6H_4(CO)_2CH_2$, bezeichnet worden war.

Bei den nunmehr angestellten Versuchen, diese Substanz behufs weiterer Untersuchung in grösseren Mengen zu gewinnen, gelang es nicht wieder, Körper von constantem Schmelzpunkt zu erzielen; selbiger schwankte zwischen 211—224°, und dem entsprechend gaben die Analysen, welche Hr. Dr. M. Herzberg mit den Producten verschiedener Darstellungen ausführte, sehr erheblich von einander abweichende Zahlen.

	Berechnet für $C_9H_6O_2$	Gefunden: frühere Analysen I.	frühere Analysen II.	neue Analysen I.	neue Analysen II.	neue Analysen III.	neue Analysen IV.	neue Analysen V.	
C	73.97	74.22	73.94	77.85	79.31	76.24	76.07	78.02	pCt.
H	4.11	4.68	4.41	5.20	5.50	4.48	4.72	5.29	»

Ich werde mich bemühen, die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate, welche auf der Darstellungsweise beruhen muss, aufzufinden.

339. S. Gabriel: Ueber Phtalacenderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLII.]

(Mitgetheilt in der Sitzung am 12. Mai vom Verfasser.)

Da sich die Formel des Phtalacens, $C_{21}H_{16}$, dessen Darstellung in der vorangehenden Arbeit besprochen ist, allein aus der Analyse des Kohlenwasserstoffs nicht mit Sicherheit ableiten lässt, so wurden einige Abkömmlinge desselben bereitet, deren Beschreibung den Gegenstand dieser Notiz bildet.

Phtalacenoxyd, $C_{21}H_{14}O$.

Man gewinnt ein Oxydationsprodukt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure zusammenbringt. Am bequemsten verfährt man wie folgt: 2 g Phtalacen werden in siedendem Eisessig gelöst, die Lösung auf ein Wasserbad gestellt, mit 1.5 g fein zerriebenem Kaliumbichromat versetzt und solange unter häufigem Schütteln digerirt, bis Salzpartikeln am Boden nicht mehr wahrzunehmen sind; die grüngewordene Lösung setzt beim Erkalten schön citrongelbe, derbe Krystalle ab, welche abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt bei 211—214° schmelzen. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	89.36	89.66 pCt.
H	4.97	5.24 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{21}H_{14}O$, das Oxydationsprodukt kann also als Phtalacenoxyd bezeichnet werden.

Bromphtalacen, $C_{21}H_{15}Br$,

wird in der Weise bereitet, dass man 1.5 g Phtalacen in siedendem Eisessig löst und die Lösung nur so weit sich abkühlen lässt, dass noch keine Abscheidung des Kohlenwasserstoffs beginnt, dann 1.5 g Brom in Eisessig gelöst hinzufügt und stehen lässt: die Bromfärbung verschwindet sofort fast völlig, und es beginnt die Ausscheidung von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche in siedendem Eisessig schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, bei 184—184.5° schmelzen und, wie die nachstehenden Analysen ersehen lassen, die Zusammensetzung $C_{21}H_{15}Br$ aufweisen.

	Ber. für $C_{21}H_{15}Br$	Gefunden			
C	72.62	72.37	—	—	pCt.
H	4.32	4.42	—	—	»
Br	23.05	23.33	22.84	22.78	»

Das Bromphtalacen verhält sich gegen Oxydationsmittel ganz analog dem Phtalacen, insofern es unter Ersatz zweier Wasserstoffatome

gegen ein Atom Sauerstoff in eine gelbe, schön krystallisirende Verbindung übergeführt wird. Diese Umwandlung vollzieht sich, wenn man 1.2 g Bromphtalacen in 60 — 80 ccm heissen Eisessig schüttet, 0.85 g feinzerriebenes Kaliumbichromat dazu giebt und bis zum Verschwinden des Salzes und der Krystalle des Bromphtalacens gelinde kocht. Aus den grünen Flüssigkeiten scheiden sich während des Erkaltens gelbe, platte, glitzernde Nadeln ab, welche aus heissem Eisessig umkrystallisirt gegen 200° schmelzen und den Analysen zufolge

Bromphtalacenoxyd, $C_{21}H_{13}BrO$,

darstellen:

Ber. für $C_{21}H_{13}BrO$		Gefunden
C	69.81	69.57 pCt.
H	3.60	3.60 »
Br	22.16	21.78 »

Dinitrophtalacen, $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$.

In ein kalt gehaltenes Gemisch von je 20 g rauchender Salpetersäure und Eisessig wird 1 g Phtalacen portionsweise eingetragen; dasselbe geht nicht, oder nur zum kleinsten Theil, in Lösung, sondern verwandelt sich nach und nach in mikroskopische, graugelbe Nädelchen. Nach einigen Stunden giesst man den Brei in Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und löst es nach dem Auswaschen und Trockenen in siedendem Nitrobenzol, aus welchem es beim Erkalten in kleinen, bräunlichgelben Nädelchen anschiesst. Selbige beginnen gegen 270° bis 280° unter Bräunung zusammenzusintern; stärker erhitzt verkohlen sie unter Aufschäumen. Wie die Analysen zeigen, liegt ein Dinitrophtalacen, $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$, vor:

Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
C	70.39	70.75 pCt.
H	3.91	4.20 »
N	7.82	8.01 »

Oximidophtalacen, $C_{21}H_{14}:NOH$.

Das vorhin erwähnte Phtalacenoxyd enthält offenbar eine CO-Gruppe, wie sein Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin zeigt. Erhitzt man nämlich ein Gemisch der beiden Substanzen (im Gewichtsverhältniss 2 : 1) mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 2 Stunden auf 150—160°, so zeigt sich die Flüssigkeit im Rohr nach dem Erkalten von glänzenden, gelben Krystallnadeln durchsetzt, welche bei 265—266° schmelzen, ohne den Schmelzpunkt zu ändern aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden können und bei der Analyse folgende Resultate gaben:

Ber. für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden
C	84.85	84.50 pCt.
H	5.05	5.09 »
N	4.71	5.01 »

Die Verbindung zeigt also die Zusammensetzung eines Oximidophtalacens, $C_{21}H_{14}:NOH$; sie ist unlöslich in Natronlauge.

In der Absicht, das Phtalacenoxyd in kohlenstoffärmere Verbindungen überzuführen in ähnlicher Weise, wie dies mit anderen Ketonen von Grucarevic und Merz[1]) ausgeführt worden ist, welche z. B. das Naphtylphenylketon in Benzoësäure und Naphtalin zerlegten, wurde das Phtalacenoxyd mit einem grossen Ueberschuss (etwa der 80fachen Menge) fein zerriebenen Natronkalks innig gemischt und 6—7 Stunden im geschlossenen Rohr auf etwa 350° erhitzt. Das braungefärbte Reactionsproduct giebt mit Wasser gekocht eine braune, grün fluorescirende Lösung, welche vom Ungelösten (A) abfiltrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt, eine harzige, gelbbraune, nach dem Erkalten bröckliche Fällung (B) abscheidet. Der braungelbe Rückstand (A) wird durch Salzsäure von Kalk befreit, wobei eine schmutzig braune Masse hinterbleibt, aus welcher durch wiederholtes Erhitzen mit Natronkalk u. s. w. neue Mengen von B gewonnen werden können. Man löst B in einer möglichst geringen Menge siedenden Eisessigs und filtrirt vom Ungelösten. Beim Erkalten der Lösung schiessen durchsichtige, derbe, glänzende Krystalle an, welche bei 100° getrocknet, trübe werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung bis zur Neutralität gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und aus dem Filtrat durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Aus letzterem wurde durch verdünnte Salpetersäure die Säure freigemacht, welche sich darnach aus Eisessig in derben, schwachgelblichen, bei 245—247° schmelzenden Krystallen abschied. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$		Gefunden
C	84.00	83.88 pCt.
H	5.33	5.46 »

Die neue Säure,

Phtalacensäure, $C_{20}H_{15}.CO_2H$,

ist einbasisch, wie eine Bestimmung des Silbersalzes andeutete, und hat sich, wie die Formel ersehen lässt, nach folgender Gleichung aus dem Phtalacenoxyd gebildet:

$$C_{21}H_{14}O + H_2O = C_{21}H_{16}O_2.$$

---

[1]) Diese Berichte VI, 1246.

Da also bei der Aufnahme der Elemente des Wassers eine Spaltung des Ketons in kohlenstoffärmere Substanzen nicht stattfindet, so scheint die CO-Gruppe im Phtalacenoxyd zwei Complexe zu verbinden, welche noch anderweitig miteinander in directer Verbindung stehen, so dass der Zusammenhang der 21 Kohlenstoffatome auch gewahrt bleibt, wenn eine Lösung an der Carbonylgruppe eintritt. — Die Ausbeute an Phtalacensäure ist übrigens so wenig befriedigend, dass vorerst an einen Abbau des Phtalacenmoleküls auf diesem Wege nicht zu denken ist.

---

340. Georg Berju: Ueber einige Abkömmlinge des Amidoazobenzols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIII: vorgetr. in der Sitzung vom 26. Mai vom Verfasser.]

Die Bedeutung, welche das Amidoazobenzol als Ausgangsmaterial für die Fabrikation der verschiedenartigsten Azofarbstoffe gewonnen, hat mich veranlasst, die nächsten Abkömmlinge dieser Verbindung darzustellen und dabei zu untersuchen, in wie weit das Amidoazobenzol sich noch dem Anilin den gewöhnlichen Reagentien gegenüber analog verhält.

Acetylamidoazobenzol, $C_6H_5N = NC_6H_4NHC_2H_3O$.

Acetanilid kann durch Kochen von Anilin mit Essigsäure erhalten werden. Die analoge Darstellungsweise des Acetylamidoazobenzols gab nur schlechte Resultate. Dagegen bildete sich dieser Körper sofort, als ich Amidoazobenzol mit Essigsäureanhydrid übergoss. Es löst sich hierbei das Amidoazobenzol auf und verwandelt sich in kurzer Zeit in eine gelbe, strahlige Masse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man feine, gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, welche sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{14}	168	70.29	70.49	—	pCt.
H_{12}	12	5.44	5.87	—	»
N_3	42	17.57	—	17.80	»
O	16	6.70	—	—	»
	238	100.00			

Fast gleichzeitig mit mir hat A. Müller das Acetylamidoazobenzol dargestellt, um aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung desselben Acetylamidohydrazobenzol zu gewinnen. Ich habe diesen Versuch wiederholt und das gleiche Resultat erhalten. Auf Zusatz von Wasser in die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung fällt eine weisse, krystallinische Masse nieder, die aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schwach gelblich gefärbte Blättchen darstellt, deren Eigenschaften mit dem von A. Müller beschriebenen Acetylamidohydrazobenzol, $C_6H_5NH{-}NHC_6H_4NHC_2H_3O$, übereinstimmen [1]).

Monomethylamidoazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_4NHCH_3$.

Durch Digeriren von Jodmethyl mit Anilin wird Monomethylanilin gebildet. Um in analoger Weise eine Methylgruppe in Amidoazobenzol einzuführen, erwärmte ich letzteres am Rückflusskühler auf 50°. Es bildet sich hierbei eine schwarze, krystallinische Masse, die aus dem jodwasserstoffsauren Salz des einfach methylirten Amidoazobenzols besteht. Die Reaction ist nach Verlauf zweier Stunden beendet. Das gebildete Reactionsproduct löst sich in kaltem Alkohol mit braunrother Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak in braungelb übergeht. Wasser fällt aus der filtrirten Lösung ziegelrothe Nadeln. Durch wiederholtes Lösen in schwach erwärmtem verdünnten Alkohol und Fällen mit Wasser können dieselben rein erhalten werden. Das Monomethylamidoazobenzol verhält sich gegen Lösungsmittel und Säuren wie das Amidoazobenzol, bildet mit Salzsäure violette Nadeln und schmilzt bei 180°.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{13}	156	73.94	73.70	73.81	—	pCt.
H_{13}	13	6.16	6.31	6.23	—	»
N_3	42	19.90	—	—	19.77	»
	211	100.00				

Acetylmonomethylamidoazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_4N(CH_3)C_2H_3O$.

Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monomethylamidoazobenzol unter denselben Erscheinungen, wie das Acetylamidoazobenzol. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem

[1]) Albert Müller, Inaug.-Diss. 1883. p. 41.

Alkohol gewinnt man seidenglänzende, gelbe, bei 139° schmelzende Nadeln, die durch Salzsäure schwierig, leichter durch Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Monomethylamidoazobenzol zersetzt werden.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{15}	180	71.14	71.25	—	pCt.
H_{15}	15	5.93	6.27	—	»
N_3	42	16.60	—	16.92	»
O	16	6.33	—	—	»
	253	100.00			

Die unter II bei der Analyse des Methylamidoazobenzols mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf das aus dieser Acetylverbindung erhaltene Methylamidoazobenzol.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5N = NC_6H_4N(CH_3)_2$.

Das Dimethylamidoazobenzol ist am leichtesten nach dem von Griess angegebenen Verfahren[1]) aus Diazobenzol und Dimethylanilin darzustellen, kann aber auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Monomethylamidoazobenzol erhalten werden. Es treten dabei dieselben Erscheinungen auf wie bei der Darstellung des Monomethylderivats. Aus dem jodwasserstoffsauren Salz wird die Base durch Auflösen in heissem, schwach ammoniakalischem Alkohol gewonnen. Beim Erkalten scheiden sich feine, bei 117° schmelzende, orangefarbige Nadeln ab, die in ihren Eigenschaften mit dem von Griess dargestellten Dimethylamidoazobenzol übereinstimmen.

Azobenzoltrimethylammoniumjodid, $C_6H_5N = NC_6H_4N(CH_3)_3J$.

Die Einführung der dritten Methylgruppe in das Amidoazobenzol konnte nicht durch blosses Erwärmen des Dimethylamidoazobenzols mit Jodmethyl bewirkt werden. Sie gelang erst nach zweistündigem Erhitzen beider im zugeschmolzenen Glasrohre auf 100°. Nach Verlauf dieser Zeit erhält man eine braungelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche beim Verdunsten des Alkohols schmutzig graue Blättchen giebt. Um das Reactionsproduct rein zu erhalten, muss man es aus heissem Wasser umkrystallisiren. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich fleischfarbige Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 173—174° liegt. Das in dem Producte enthaltene Jod wird durch Kochen mit Alkalien nicht herausgenommen. Die Eigenschaften

[1]) Diese Berichte X, 528.

und Verbrennung dieses Körpers lassen erkennen, dass bei dieser Reaction das Azobenzoltrimethylammoniumjodid sich gebildet hat.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{15}	180	49.05	49.32	—	—	pCt.
H_{18}	18	4.90	4.94	—	—	»
N_3	42	11.45	—	11.42	—	»
J	127	34.60	—	—	34.84	»
	367	100.00.				

Benzylidenamidoazobenzol,

$$C_6H_5N = NC_6H_4 - CH = N - C_6H_5.$$

Laurent und Gerhardt erhielten beim Erwärmen von gleichen Volumen Anilin und Bittermandelöl Benzylidenanilin [1]):

$$C_6H_5CHO + C_6H_5NH_2 = C_{13}H_{11}N + H_2O.$$

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Amidoazobenzol findet schon in der Kälte statt. Amidoazobenzol wird unter Wärmeentwicklung von Benzaldehyd zu einer Flüssigkeit gelöst, welche bald darauf zu einem braungelben Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man orangefarbige, bei 128° schmelzende Blättchen von Benzylidenamidoazobenzol. Durch Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dieser Körper wieder in salzsaures Amidoazobenzol und Benzaldehyd.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{19}	228	80.00	79.75	—	pCt.
H_{15}	15	5.27	5.47	—	»
N_3	42	14.73	—	14.62	»
	285	100.00.			

Dibromamidoazobenzol, $C_{12}H_9N_3Br_2$.

Wird Amidoazobenzol mit einer verdünnten Lösung von Brom in Alkohol versetzt, so geht es in Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich rothbraune Nadeln aus, die beim Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Alkohol eine hellgelbe Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 152°. Die Analyse ergiebt, dass dieselbe ein Dibromderivat des Amidoazobenzols ist.

[1]) Jahresber. 1850, 488.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{12}	144	40.56	40.66	—	—	pCt.
H_9	9	2.53	2.68	—	—	»
N_3	42	11.84	—	11.94	—	»
Br_2	160	45.07	—	—	45.16	»
	355	100.00.				

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure geht die Verbindung in Anilin und Paraphenylendiamin über. Sie wird mithin unter diesen Bedingungen nicht nur ebenso wie Amidoazobenzol gespalten, sondern auch gleichzeitig entbromt. Es ist mir daher nicht gelungen zu ermitteln, wohin die Bromatome beim Bromiren des Amidoazobenzols treten.

Carbamidoazobenzol, $CO<\begin{matrix}NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\\NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\end{matrix}$.

Durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Anilin erhielt A. W. Hofmann Diphenylharnstoff, und zwar verläuft die Reaction so, dass 1 Molekül Phosgengas auf 4 Moleküle Anilin unter Bildung von 2 Molekülen salzsauren Anilins und 1 Molekül Diphenylharnstoff einwirkt[1]).

$$COCl_2 + 4C_6H_5NH_2 = CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2HCl.$$

Wird zu einer Lösung von Amidoazobenzol in wasserfreiem Benzol die zweifache Gewichtsmenge einer 20procentigen Lösung von Phosgengas in Benzol gefügt, so bildet sich sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher vornehmlich aus salzsaurem Amidoazobenzol besteht. In der Lösung befindet sich ein der Formel $CO<\begin{matrix}NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\\NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\end{matrix}$ entsprechend zusammengesetzter Harnstoff, der beim Verdunsten des Benzols sich ausscheidet. Weitere Mengen dieses Harnstoffs können durch Auskochen des Niederschlags mit verdünntem Alkohol gewonnen werden. Es geht dabei das salzsaure Amidoazobenzol in Lösung, während der Harnstoff zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus siedendem Alkohol erhält man mikroskopisch kleine, bei 270° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, welche schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Benzol sind.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{25}	300	71.43	71.45	—	pCt.
H_{20}	20	4.76	5.00	—	»
N_6	84	20.00	—	19.89	»
O	16	3.81	—	—	»
	420	100.00.			

[1]) Ann. Chem. Pharm. 70, 138.

Azobenzolmonophenylthioharnstoff,
$C_6H_5N{=}NC_6H_4NH{-}CS{-}NHC_6H_5$.

Phenylsenföl lagert sich mit Anilin zu Sulfocarbanilid um. Eine gleiche Umlagerung findet beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 10 g Amidoazobenzol mit 7 g in Alkohol gelösten Phenylsenföls statt. Der hierbei entstehende gelbe Brei geht beim Auskochen mit Alkohol nur theilweise in Lösung. Aus der Flüssigkeit scheiden sich nach dem Erkalten mikroskopische Blättchen ab, welche aus dem durch Umlagerung von Phenylsenföl mit Amidoazobenzol entstandenen Azobenzolmonophenylthioharnstoff bestehen. Die Verbindung schmilzt bei 179° und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{19}	228	68.67	68.80	—	pCt.
H_{16}	16	4.82	5.24	—	»
N_4	56	16.87	—	17.34	»
S	32	9.64	—	—	»
	332	100.00.			

Thiocarbamidoazobenzol,
$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}CS{-}NH{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_5$.

Der beim Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Theil ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlöslich, wenig löslich in heissem Chloroform, Xylol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen. Beim Eintragen der Schwefelsäurelösung in Wasser scheiden sich rothe Flocken von schwefelsaurem Amidoazobenzol ab. Nach wiederholtem Auskochen mit absolutem Alkohol schmolz die schwer lösliche Substanz bei 199°. Die Verbrennung derselben wies auf einen Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung, d. h. auf ein Thiocarbamidoazobenzol, hin.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{25}	300	68.81	68.73	69.23	—	—	—	pCt.
H_{20}	20	4.59	4.76	5.08	—	—	—	»
N_6	84	19.26	—	—	18.83	19.05	—	»
S	32	7.34	—	—	—	—	7.16	»
	436	100.00.						

Durch Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd wurde die in absolutem Alkohol suspendirte Substanz in der That in den von mir dargestellten Harnstoff $CO<\begin{matrix}NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\\NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\end{matrix}$ zurückverwandelt und dadurch die obige Formel bestätigt. Die Entstehung des Thiocarbamidoazobenzols erfolgt allem Anscheine nach durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf Azobenzolmonophenylthioharnstoff in der durch die nachstehende Gleichung veranschaulichten Weise:

$$CS<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5N{:::}NC_6H_4NH_2$$
$$= CS<\begin{matrix}NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\\NHC_6H_4N{:::}NC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

---

341. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIV; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. Mai.]

(Fünfte Mittheilung.)[1]

Abbau der aliphatischen Säurereihe durch Umwandlung der Amide in kohlenstoffärmere Nitrile.

In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit über die Darstellung der primären Alkylamine durch die im Titel bezeichnete Reaction wurde bereits darauf hingewiesen, dass unter den Nebenproducten, von denen die Alkylaminbildung begleitet ist, auch Nitrile auftreten. Bei Beschreibung des Versuchs in der Sextylreihe heisst es nämlich[2]: »Das Sextylamin wird noch immer in reichlicher Menge erhalten; die Ausbeute, etwa 70 pCt. der theoretischen, beginnt sich indessen doch schon zu verringern, indem sich zu den bei dem Methylamin bereits näher betrachteten Verlusten noch ein weiterer hinzugesellt, welcher durch Abspaltung von Wasser und Bildung des normalen Nitrils aus dem Amide bedingt wird.« Noch auffallender ist diese Nitrilbildung in der siebenten, achten und neunten Reihe, so dass die Ausbeute an Septylamin schon auf 30 pCt. der theoretischen herabsinkt und zur Darstellung des Octylamins und Nonylamins mit grösserem Vortheil die gemischten Harnstoffe verwendet werden.

---

[1] Die früheren Mittheilungen anlangend, vergleiche diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762.

[2] Hofmann, diese Berichte XV, 771.

Ich habe damals die in den genannten Reactionen entstehenden Nitrile nicht näher untersucht, mir aber vorgestellt, dass sie einfach durch Wasserabspaltung aus den mit alkalischer Bromlösung behandelten Amiden entständen. Diese Auffassung ist aber, wie mich neuerdings angestellte Versuche belehrt haben, eine irrige. Die gedachten Nitrile enthalten 1 Atom Kohlenstoff weniger als die dem Processe unterworfenen Amide, sie entsprechen in der That den gebildeten Aminen, aus welchen sie durch Abspaltung von 4 Atomen Wasserstoff, in der Form von Bromwasserstoff, entstehen.

In etwas grösserem Maassstabe sind die Versuche in der neunten Reihe bei der Darstellung einer beträchtlicheren Menge von Octylamin ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente die nach den Verfahren von Krafft[1]) und Becker[2]) aus dem Ricinusöl dargestellte Nonoxylsäure (Nonylsäure) vom Siedepunkt 250—252°. Das Amid war durch Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Druck auf 230° gewonnen worden[3]). Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten schwerlöslichen Substanz liegt bei 99°. Wird dieses Amid mit Brom und Alkali behandelt, ganz einerlei ob man die Verhältnisse für Octylaminbildung (1 Mol. Brom und 1 Mol. Amid) oder für Erzeugung des gemischten Harnstoffs (1 Mol. Brom und 2 Mol. Amid) in Anwendung bringt, so entsteht neben Octylamin und Octylnonoxylharnstoff stets eine erhebliche Menge von Octonitril. Man kann aber diese Ausbeute sehr wesentlich steigern, wenn man einen Ueberschuss von Brom auf das Amid einwirken lässt. Als zweckmässig hat sich das Verhältniss von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid erwiesen. Man lässt die Mischung beider Substanzen möglichst schnell in eine 10procentige Natronlauge einfliessen, schüttelt um bis zur Bildung einer gleichmässigen, hellgelben Mischung und treibt alsdann das gebildete Nitril durch einen Strom von Wasserdampf über. Das übergehende Nitril enthält noch eine bromhaltige Materie, wodurch es im Wasser zu Boden sinkt. Nochmals mit Wasserdampf aus stark alkalischer Lösung übergetrieben, bildet es eine auf Wasser schwimmende gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche zwischen 198 und 200° siedet. Es enthält auch jetzt noch eine kleine Menge Brom, von dem es durch wiederholte Destillation über Alkali nicht getrennt werden konnte, wesshalb es sich auch durch die Analyse nicht identificiren liess. Dass aber hier ein Octonitril vorlag, ergab sich unzweideutig aus der Umwandlung in Octoxylamid.

---

[1]) Krafft, diese Berichte X, 234.

[2]) Becker, diese Berichte XI, 1412.

[3]) Hofmann, diese Berichte XV 984.

Das Octonitril bildet sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{17}CO.NH_2 + 3BrBr + 8NaHO = C_7H_{15}CN + 6NaBr + Na_2CO_3 + 6H_2O.$$

Aber es vollziehen sich gleichzeitig noch andere Reactionen. Neben Octonitril bilden sich stets erhebliche Mengen von Octylamin und Octylnonoxylharnstoff: gleichzeitig verwandelt sich unter dem Einflusse des Alkalis ein Theil des Amids in Ammoniak und die entsprechende Säure. Die Ausbeute an Nitril beträgt im günstigsten Falle nicht mehr als 25 bis 30 pCt.

Das Octonitril geht mit grosser Leichtigkeit in Octoxylamid über. Man braucht es nur 24 Stunden mit etwa dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure stehen zu lassen und die Mischung alsdann in kaltes Wasser zu giessen. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser bei 105—106° schmilzt. In kaltem Wasser ist das Amid fast unlöslich; in siedendem löst es sich etwas leichter, 100 Gew.-Th. lösen 0.454 Gew.-Th. Amid.

Der Formel

$$C_8H_{17}NO = C_7H_{15}CO.NH_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	67.13	66.93
Wasserstoff	11.89	11.79.

Gelegentlich einer Arbeit über die Darstellung der Säureamide, welche vor einigen Jahren veröffentlicht worden ist, habe ich bereits das Amid der aus dem Fuselöle gewonnenen Octoxylsäure (Caprylsäure) vom Siedepunkt 236—240° beschrieben [1]). Der Schmelzpunkt desselben wurde damals zu 94°, also 12° niedriger, gefunden, als der des oben erwähnten.

Die Säure, welche man für die Darstellung dieses Amides verwendet hatte, war indessen keine absolut reine gewesen, wie dies schon aus dem nicht ganz constanten Siedepunkt erhellt, und es mussten daher diese Versuche wiederholt werden. Das erhaltene Amid schmolz auch jetzt wieder bei 94°, allein beim Umkrystallisiren der Substanz aus heissem Wasser stieg der Schmelzpunkt, und nach fünfmaligem Umkrystallisiren war er in der That bei 105—106° constant geworden. Weitere Anhaltepunkte schien die Darstellung des aus dem Amide durch alkalische Bromlösung entstehenden gemischten Harnstoffs

$$C_{16}H_{32}N_2O_2 = CO{<}^{N(C_7H_{15})H}_{N(C_8H_{15}O)H}$$

in Aussicht zu stellen.

Diesen Harnstoff hatte ich gleichfalls schon früher (loc. cit.) aus dem bei 94° schmelzenden Amide dargestellt und seinen Schmelzpunkt

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 983.

zu 86° gefunden. Dieser Schmelzpunkt konnte nunmehr gleichfalls nicht mehr als festgestellt betrachtet werden. Der aus der früheren Untersuchung noch vorhandene Harnstoff wurde daher ebenfalls noch mehrfach umkrystallisirt, und in der That stieg der Schmelzpunkt auch dieses Körpers, bis er bei 100—102° constant geworden war. Aus dem gereinigten, bei 105—106° schmelzenden Amide dargestellt, ganz einerlei, ob das letztere aus der Fuselölcaprylsäure oder durch Abbau aus der Nonoxylsäure gewonnen worden war, schmolz der Harnstoff bei genau derselben Temperatur. Man konnte hiernach nicht bezweifeln, dass die Säuren verschiedener Abkunft, welchen diese Amide und Harnstoffe entsprechen, identisch sind.

Gleichwohl habe ich, da mir das aus Nonoxylsäureamid dargestellte Octonitril in grösserer Menge zur Verfügung stand, nicht unterlassen, dieses Nitril in die entsprechende Säure überzuführen. Die so gewonnene Octoxylsäure schmolz nach der Destillation über Phosphorsäureanhydrid bei 13—14° und siedete bei 234—235°.

Bezüglich der aus dem Fuselöle dargestellten Octoxylsäure liegen sichere Beobachtungen über Schmelzpunkt und Siedepunkt nicht vor; es schien mir deshalb von Interesse, zu versuchen, ob sich das Octoxylsäureamid von dem Schmelzpunkte 105—106° auch aus Octoxylsäuren noch anderen Ursprungs darstellen lasse, welche mit der Fuselöloctoxylsäure für identisch gelten. Eine geeignete Quelle bot sich zunächst in dem Octylalkohol des Heracleumöls, aus welchem Zincke[1]) durch Oxydation eine Octoxylsäure dargestellt hat. Diese Operation geht ohne Schwierigkeit von Statten. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildeten sich neben Octoxylsäureoctyläther reichliche Mengen der gewünschten Säure. Aus dieser Säure wurde nun, durch Erhitzen des Ammoniaksalzes, das Amid gewonnen; es zeigte in der That den Schmelzpunkt 105—106°. Auch für den durch alkalische Bromlösung aus diesem Amide gewonnenen gemischten Harnstoff ergab sich, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, der Schmelzpunkt 101—102°, welcher bei dem aus Säuren anderen Ursprungs dargestellten Körper beobachtet worden war.

Nach Versuchen von Fehling[2]) ist das Cocosnussöl, wenn auch nicht das bequemste, jedenfalls das billigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Octoxylsäure. Die mir zur Verfügung stehende Cocosnussöl-Octoxylsäure war in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Bannow dargestellt worden; sie siedete zwischen 233 und 236°. Das Amid dieser Säure ist bereits von E. Felletár[3]) durch Behandlung des Aethyläthers mit Ammoniak bereitet worden. Er fand den Schmelz-

[1]) Zincke, Lieb. Ann. CLII, 1.
[2]) Fehling, Lieb. Ann. LIII, 399.
[3]) E. Felletár, Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 358.

punkt bei 110°. Das durch Erhitzen des octoxylsauren Ammoniums unter Druck von mir dargestellte Amid zeigte den Schmelzpunkt 109—110°. Aber schon nach wenigen Krystallisationen sank dieser Schmelzpunkt auf 105—106°, welcher sich durch weitere Krystallisation nicht mehr veränderte. Der aus diesem Amid durch alkalische Bromlösung gewonnene gemischte Harnstoff schmolz bei 101—102°.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass man zu genau denselben Körpern, Amid oder gemischtem Harnstoff, gelangt, ob man von der Fuselölcaprylsäure oder von den Säuren beziehungsweise des Heracleumöls oder des Cocosnussöls oder endlich durch Abbau von der Nonoxylsäure ausgeht.

Es konnte kaum bezweifelt werden, dass man mit Hilfe einer alkalischen Bromlösung wie aus der neunten in die achte, so aus der achten in die siebente, aus der siebenten in die sechste Reihe etc. herabsteigen könne. Ich habe in der That die Nonoxylsäure bis herab in die fünfte Reihe abgebaut. Die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie ich dies eben für die genannte Säure beschrieben habe. Das Octoxylamid wurde in das Nitril beziehungsweise das Amid der Septoxylsäure übergeführt, letzteres in das Nitril und Amid der Sextoxylsäure u. s. w. Diese Uebergänge sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher auch die beobachteten Schmelz- und Siedepunkte verzeichnet sind:

9. Reihe	8. Reihe	7. Reihe	6. Reihe	5. Reihe
Nonoxylsäure.	Octoxylsäure.	Septoxylsäure.	Sextoxylsäure.	Quintoxylsäure.
Amid $C_8H_{17}CONH_2$ Schmp. 99°	Nitril $C_7H_{15}CN$ Sdp. 198–200°	—	—	—
—	Amid $C_7H_{15}CONH_2$ Schmp. 105–106°	Nitril $C_6H_{13}CN$ Sdp. 170–180°	—	—
—	—	Amid $C_6H_{13}CONH_2$ Schmp. 95–96°	Nitril $C_5H_{11}CN$ Sdp. 150–155°	—
—	—	—	Amid $C_5H_{11}CONH_2$ Schmp. 100°	Nitril C_4H_9CN Sdp. 138–142°
—	—	—	—	Amid $C_4H_9CONH_2$ Schmp. 101–102° (?)

Der Schmelzpunkt (95—96°) der durch Abbau des Octoxylsäureamids dargestellten Septoxylsäure-Verbindung stimmt genau mit demjenigen der früher von Chiozza [1]) und Malerba und auch von mir [2]) aus der Septoxylsäure erhaltenen. Was das Sextoxylamid anlangt, so ist der Schmelzpunkt des aus der Gährungscapronsäure bereiteten Amids von W. Kelbe [3]) bei 100°, also bei derselben Temperatur gefunden worden, welche das aus der Septoxylsäure gewonnene zeigt [4]). Das Amid der normalen Quintoxylsäure (Valeriansäure) ist bisher noch nicht studirt worden. Der in der Tabelle gegebene Schmelzpunkt, 101—102°, bedarf noch der Bestätigung; das Amid ist ausserordentlich löslich, und es standen mir nur geringe Mengen zur Verfügung.

Wenn ich bei den beschriebenen Versuchen in der fünften Reihe stehen geblieben bin, so war diese Grenze in dem Verhalten der kohlenstoffärmeren Säureamide gegen alkalische Bromlösung gegeben. Mit jeder Stufe, welche man in dem Systeme niedersteigt, tritt die Nitrilbildung mehr und mehr zurück, indem die gleichzeitig entstehenden Amine nachgerade vollkommen das Uebergewicht gewinnen, so dass es sich schliesslich nicht mehr verlohnt, die Amide auf Nitrile zu verarbeiten.

Aber auch in den höheren Kohlenstoffreihen, wie bereits Eingangs dieses Aufsatzes bemerkt ist, wird die Ausbeute an Nitril durch gleichzeitige Amin- und Harnstoffbildung wesentlich beeinträchtigt, der unvermeidlichen Spaltung einer gewissen Menge Säureamid in Ammoniak und Säure gar nicht zu gedenken. Man wird daher auch die Behandlung eines Säureamids mit alkalischer Bromlösung niemals als eine Darstellungsweise des Nitrils empfehlen können. Wohl aber wird man sich gelegentlich mit Vortheil dieser Reaction bedienen, wenn es sich darum handelt, eine Säure in kohlenstoffärmere Homologe überzuführen, welche eine analoge Constitution besitzen. Ist z. B., um nochmals auf die im Vorstehenden verzeichneten Versuche zurückzugreifen, die Nonoxylsäure, welche als Ausgangspunkt derselben dient, wie mit Recht allgemein angenommen wird, die normale Säure, so

---

[1]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. XCI, 102.

[2]) Hofmann, diese Berichte XV, 983.

[3]) Kelbe, ibid. XVI, 1200.

[4]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Irrthum berichtigen, welcher sich in meine Abhandlung über die Darstellung der Amide eingeschlichen hat. In derselben (diese Berichte XV, 983) ist der Schmelzpunkt des normalen Capronsäureamids zu 120°, der des Isocapronsäureamids zu 100° angegeben worden. Diese Zahlen sind bei der Redaction der Abhandlung verwechselt worden. Das normale Capronsäureamid schmilzt bei 100°, während das Isocapronamid den Schmelzpunkt 120° zeigt.

wird man nicht fehlgehen, wenn man sämmtliche in absteigender Linie aus ihr gewonnenen Nitrile und Amide als Abkömmlinge normaler Säuren auffasst, aus welchen sich diese normalen Säuren darstellen lassen. Andrerseits würde ein Zweifel, ob die Nonoxylsäure wirklich eine normale Säure sei, durch die Beobachtung beseitigt, dass man bei dem Abbau derselben in der sechsten Reihe auf ein Amid stösst, welches mit dem aus einer mit Sicherheit als normal erkannten Sextoxylsäure (Capronsäure)[1]) gewonnenen identisch ist. Aber auch bei Entscheidung von Identitätsfragen wird die leichte Ueberführung eines Säureamids in das kohlenstoffärmere Nachbarglied des öfteren willkommene Anhaltspunkte bieten.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Dr. Johannes Frentzel für die mir bei Ausführung dieser Versuche gewährte Hilfe meinen besten Dank zu sagen.

---

342. S. Przybytek: Ueber einige Salze der Mesoweinsäure.

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

Bei meiner Untersuchung der durch die Oxydation des Erythrits entstehenden Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6$[1]) erlangte ich die Ueberzeugung, dass ich es mit der Mesoweinsäure zu thun habe. Ich begründete meine Ansicht durch beständiges Vergleichen der von mir erhaltenen Säure und deren Salze mit den entsprechenden Salzen und der Mesoweinsäure selbst, die ich zu diesem Zwecke mir aus der Rechtsweinsäure, nach Jungfleisch, darstellte. Ausserdem bewies ich, — was mir besonders wichtig zu sein schien, — dass meine Säure aus dem Erythrite die Fähigkeit besitzt, in die Traubensäure überzugehen und zwar unter denselben Bedingungen, unter welchen auch die Mesoweinsäure in die Traubensäure übergeführt wird. Doch die unvollständige Beschreibung der Salze der Mesoweinsäure war allem Anscheine nach die Veranlassung, dass Prof. Beilstein in seinem Handbuche[2]) nach der Beschreibung der Mesoweinsäure noch bemerkt, dass die Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure

---

[1]) Vergl. Lieben und Janecek, Lieb. Ann. CLXXXVII, 150.

[1]) Diese Berichte XIV, 1202, und Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XI (1880), 279.

[2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 642.

nicht identisch sei, da dieselbe Salze bilde, die sich von den Salzen der Mesoweinsäure, deren Bildung auf andere Weise erfolgt (aus Maleïnsäure, Dibrombernsteinsäure, Sorbin u. s. w.), unterscheiden. Diese Bemerkung veranlasste mich nun, da ich gerade das erforderliche Material unter Händen hatte, zur genaueren Erforschung der Säure $C_4H_6O_6$ aus dem Erythrite im Vergleich zu der Mesoweinsäure aus der Rechtsweinsäure. Die hierbei erhaltenen neuen Daten bestätigen vollkommen meine erste Schlussfolgerung über die Identität der Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure. Ein Theil dieser Daten, nämlich der über den Gehalt von Krystallisationswasser in der Säure selbst und deren Kalk-, Blei- und Silbersalzen und über die Schmelztemperatur der wasserfreien Säure, stimmt mit den in der Litteratur schon vorhandenen Daten vollkommen überein (Dessaignes, Compt. rend. 55, 769, und Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIV, 713). In einem anderen Theile dagegen, das Kalk- und das saure Kaliumsalz der Mesoweinsäure betreffend, besitzen wir nur eine ungenaue Beschreibung dieser Salze.

Die Säure krystallisirt in langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$, welchen zuweilen noch viereckige Krystallblättchen beigemengt sind. Beim Aufbewahren im Exsiccator verwittert die Säure allmählich, indem sie aufschwillt und in eine feste undurchsichtige und brüchige Masse übergeht. 0.4813 g der Säurekrystalle verloren beim Trocknen 0.0582 g, was 12.27 pCt. ausmacht.

Nach der Formel $C_4H_6O_6 + H_2O$ werden 10.71 pCt. berechnet. Der Schmelzpunkt der Säure nach dem Verlust des Krystallisationswassers wurde bei 139° beobachtet. Die Mesoweinsäure schmilzt nach Dessaignes bei 140°.

Das Kalksalz von der Zusammensetzung $C_4H_4CaO_6 + 3H_2O$ wird in Form von sehr charakteristischen, lanzenförmigen Krystallen erhalten. Besonders grosse und durchsichtige Krystalle können durch langsames Neutralisiren einer Lösung des Salzes in Salzsäure mittelst Ammoniak erhalten werden. 0.8193 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 105° 0.1300 g an Gewicht, was 15.86 pCt. ausmacht. Nach dem Entweichen von 2 Molekülen Wasser aus dem Kalksalze müsste der Gewichtsverlust 14.90 pCt. betragen. Bei 135 bis 140° betrug der Gewichtsverlust 0.1435 g = 17.70 pCt., bei 170° 0.1838 g = 22.43 pCt. Nach dem Ausscheiden aller 3 Moleküle würde der Verlust sich auf 22.31 pCt. berechnen.

0.3145 g des auf diese Weise getrockneten Salzes gaben 0.0946 g CaO = 0.0675 g Ca oder 21.34 pCt. Ca. Das Salz $C_4H_6O_6$ enthält 21.28 pCt. Ca.

Nach Anschütz und Kekulé (l. c.) verliert das 3 Moleküle Krystallisationswasser enthaltende Kalksalz der Mesoweinsäure bei 100° ungefähr 2 Mol. Wasser und bei 170° erhält man das wasser-

freie Salz. Nach den Beobachtungen dieser Forscher ist das Kalksalz in Essigsäure unlöslich, nach den meinigen dagegen löst es sich. Aus 100g einer Lösung desselben in Essigsäure (ac. acet. glac. 99½ pCt.) bei 18° erhielt ich nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade 0.028 g des Salzes und aus 100 g einer bei 100° bereiteteten Lösung 0.085 g.

Nach Angaben von Anschütz und Kekulé ist die Löslichkeit des Calciumsalzes in siedendem Wasser = 0.125 g in 100 g der Lösung. In siedendem Wasser löst sich also von dem Salze eine grössere Menge als in Essigsäure, doch auch in letzterer ist die Löslichkeit recht bedeutend. Das frisch gefällte, noch nicht in den krystallinischen Zustand übergegangene Calciumsalz, das in Form eines flockigen Niederschlages erhalten wird, lässt sich sehr leicht in Essigsäure lösen. Dank eben dieser Löslichkeit des Salzes der Mesoweinsäure in Essigsäure und der Unlöslichkeit des Calciumsalzes der Oxalsäure konnte ich die Trennung dieser beiden Säuren, die gleichzeitig bei der Oxydation des Erythrits entstehen, zu Stande bringen.

Das einen weissen Niederschlag bildende Silbersalz enthält nur 1 Molekül Krystallisationswasser. 0.9123 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.0415 g an Gewicht, was 4.54 pCt. ausmacht. Die Formel $C_4H_4Ag_2O_6 + H_2O$ erfordert 4.71 pCt. Beim Trocknen nahm das Silbersalz eine gelbliche Farbe an. Aus 0.2222 g des bei 100° *getrockneten Salzes wurden 0.1335 g metallischen Silbers* erhalten, was 60.05 pCt. entspricht. Nach der Formel $C_4H_4Ag_2O_6$ erhält man 59.34 pCt. Silber.

Das Bleisalz bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. 1.9896 g desselben verloren bei 100° 0.1010 g an Gewicht oder 5.08 pCt. Die Berechnung nach der Formel $C_4H_4PbO_6 + H_2O$ ergiebt 4.82 pCt. Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes, wobei es keine Veränderung erleidet, habe ich schon früher (loc. cit.) mitgetheilt. Dieselbe entspricht der Zusammensetzung des wasserfreien Salzes.

Dem sauren Kaliumsalze der Mesoweinsäure kommt die Zusammensetzung $C_4H_5KO_6$ zu. Nach der Beschreibung von Tanatar (diese Berichte XIII, 1383) ist dasselbe amorph, nach meinen Beobachtungen jedoch, die sich sowohl auf die Säure aus dem Erythrite, als auch auf die Mesoweinsäure (aus der Rechtsweinsäure) beziehen, kann das Salz in guten Krystallen erhalten werden, wenn die Lösung desselben in Wasser nur ganz allmählich eingedampft und durch Hinzufügen von Alkohol gefällt wird. Wenn der Alkohol hierbei nur ganz allmählich zugegossen wird, so erhält man ziemlich grosse, durchsichtige, nadel- oder *lanzenförmige Krystalle.*

Die Gelegenheit benutzend, will ich noch folgende, die Mesoweinsäure betreffenden Beobachtungen mittheilen.

Die Mesoweinsäure geht bekanntlich beim Erwärmen in die Traubensäure über (Pasteur, Compt. Rend. 37, 162 und Jung-

fleisch, Compt. Rend. 75, 439 und 1769), welche wiederum auf verschiedene Weise sich in die Rechts- und Linksweinsäuren zerlegen lässt. Eine unmittelbare Zersetzung der Mesoweinsäure selbst in optisch aktive, isomere Säuren ist jedoch bis jetzt noch nicht ausgeführt worden. Die Versuche Pasteur's (loc. cit.), die Spaltung der Mesoweinsäure durch Culturen niederer Organismen in den Lösungen derselben hervorzurufen, blieben ohne Erfolg. Dasselbe Ziel suchte ich durch Zerlegung des Natriumammondoppelsalzes der Mesoweinsäure zu erreichen. Nach den Versuchen von Gernez (Compt. Rend. 63, 843) lässt sich bekanntlich aus einer übersättigten Lösung des Natriumammonsalzes der Traubensäure zuerst entweder nur die Ausscheidung des Salzes der Rechtsweinsäure oder nur die der Linksweinsäure hervorrufen, je nachdem ein Salzkryställchen der einen oder der anderen Säure zugesetzt wird. Analoge von mir mit der Mesoweinsäure angestellte Versuche ergaben jedoch, dass sich diese Säure auf eine solche Weise nicht in die rechts und links drehenden Säuren zersetzen lasse. Eine übersättigte Lösung des mesoweinsauren Salzes $Na(NH_4)C_4H_4O_6$ ist leicht darzustellen. Wirft man nun in dieselbe 1—2 Krystallstückchen des Natriumammonsalzes der Rechtsweinsäure, so beginnt auch bald eine Ausscheidung von Krystallen und man erhält nach dem Trennen derselben von der Lösung etwas weniger als die Hälfte des angewandten Salzes (1.5 g). Beim Prüfen im Polaristrobometer erwiesen sich aber sowohl die abgegossene Lösung, als auch die wieder hergestellte Lösung der ausgeschiedenen Krystalle als optisch inaktiv. Auf dieselbe Weise wurden auch aus dem Bleisalz der Mesoweinsäure nur inaktive Lösungen erhalten.

St. Petersburg. Chemisches Laboratorium der Universität.

---

343. Theodor Poleck: Ueber Asaron und das ätherische Oel von Asarum europaeum L.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Veröffentlichung der ersten Ergebnisse der chemischen Untersuchung des Asarons von Benvenuto Rizza und A. Butlerow[1]) veranlassen mich zu der Mittheilung, dass das Asaron als Gegenstand einer chemischen Arbeit Hrn. Staats in meinem Laboratorium bereits seit länger als einem Jahre beschäftigt. Die unerwarteten Schwierigkeiten der Reinigung und der Reactionsfähigkeit des Asarons haben den Abschluss der Arbeit verzögert.

[1]) Diese Berichte XVII, 1159.

Es wurden dieselben physikalischen Eigenschaften des Asarons beobachtet. Das reine Asaron phosphorescirt in ausgezeichneter Weise, es schmilzt bei 61°, lässt sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destilliren, ist leicht löslich in Petroläther, Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in geringer Menge in siedendem Wasser. Es ist geruchlos, der aromatische Geruch und Geschmack des schwach gelb gefärbten Asarons rührt von einem Rückhalt an ätherischem Oel her.

Die Analysen stimmen mit den älteren überein, sie machen die Formel $C_8H_{10}O_2$ wahrscheinlich. Die Bestimmung der Dampfdichte ist mit Schwierigkeiten verknüpft, sie hat bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben. Die von Heumann modificirte Dumas'sche Methode ist in Aussicht genommen.

Es wurde bis jetzt die Einwirkung des Broms, Jods, der Schwefelsäure, des metallischen Natriums und Hydroxylamins studirt und Reductionsversuche mit Zinkstaub angestellt. Bei letzteren wurde eine verhältnissmässig geringe Menge eines flüssigen Produkts erhalten, während ein nicht unbedeutendes Volumen eines Gasgemisches auftrat, welches frei von Kohlensäure war, ca. 2 pCt. durch Schwefelsäure absorbirbare Gase, ca. 30 pCt. Kohlenoxyd, 36 pCt. Methan und 26 pCt. Wasserstoff enthielt. Die Darstellung grösserer Mengen des flüssigen Produkts und die Wiederholung der Gas-Analyse ist in Aussicht genommen.

Bei der Oxydation durch Salpetersäure wurde Oxalsäure und ein in Nadeln krystallisirendes, in Wasser lösliches Produkt von neutraler Reaction in geringer Menge erhalten. Dasselbe Oxydationsprodukt trat in grösserer Menge bei der Oxydation des Asarons durch Kaliumpermanganat auf. Es krystallisirte aus heissem Wasser in feinen seidenglänzenden Nadeln, schmolz bei 117° und verflüchtigte sich beim Erhitzen nur zum kleinen Theil unzersetzt. Die Analyse gab als einfachsten Ausdruck die Formel $C_8H_9O_3$. Als weitere Oxydationsprodukte durch Kaliumpermanganat wurden nachgewiesen Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure, und als nicht flüchtige Säuren Oxalsäure und eine feste Säure, welche aus Aether in Nadeln krystallisirte und bei 144° schmolz. Die Feststellung ihres Molekulargewichts ist in Arbeit.

Bei so weit vorgeschrittener und dem Abschluss nicht fernliegender Arbeit möchte ich hierdurch Hrn. Staats das Recht auf die Fortsetzung der Untersuchung des Asarons und des ätherischen Oels von Asarum europaeum wahren.

Breslau, den 1. Juni 1884.

344. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation wasserhaltiger Salze und die Beziehung derselben zu dem Molekularvolumen des gebundenen Wassers.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Versuchen von Hrn. A. Naumann[1]) lässt ein Krystall von Kupfervitriol in Torricelli's Vacuum bei unveränderter Temperatur eine constante Höhe der Quecksilbersäule nicht erkennen, wie es nach früheren Versuchen angenommen wurde. Auch fand Hr. Kraut beim Gyps eine ähnliche Unbeständigkeit in der Spannung des aus der Verbindung austretenden Wasserdampfes, und sie ist nach der Anordnung jener Versuche erklärlich, da die Wiederaufnahme des durch zu starkes Erwärmen oder auf andere Weise frei gewordenen und dann bei überschüssiger Spannung vorhandenen Wasserdampfes nur langsam oder garnicht erfolgt. Deshalb wird in der Barometerröhre nicht nur die Spannkraft des gebundenen Wassers gemessen, sondern es kommt gleichzeitig ein, nach der Dauer des Versuches, wie nach der Art des Salzes wechselnder Betrag an schon ausgeschiedenem, überschüssigen Wasserdampf für die Depression der Quecksilbersäule mit zur Wirkung. Meine auf die Beseitigung jenes hinderlichen Wasserdampfes gerichteten Bemühungen waren schliesslich von Erfolg und führten auf eine Anordnung des Versuches, durch welche nach zahlreichen, gegenwärtig schon vorliegenden Proben bei einer stets über mehrere Tage sich erstreckenden Versuchsdauer untereinander recht gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

Kleine, an einer Seite zugeschmolzene und durch Ausblasen kugelförmig erweiterte Glasröhren von möglichst gleichem Querschnitt und gleicher Länge nahmen die Salze auf und wurden in weite, durch Glasstöpsel verschliessbare Flaschen gebracht. Letztere waren auf dem Boden durch eine mehrere Centimeter hohe Schicht concentrirter Schwefelsäure bedeckt, so dass die Spannung des Wasserdampfes innerhalb der Flaschen andauernd nahezu null blieb. Deshalb verlieren die Glaskölbchen um so mehr an Gewicht, je stärker die Spannung des in ihnen vorhandenen Wasserdampfes anwächst, wie sich leicht durch Versuche mit reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen feststellen lässt. Nur wenn die Spannung 9 oder 10 Mal grösser wurde als die bei gewöhnlicher Temperatur, dann war die Gewichtsabnahme des Kölbchens im Verhältnisse eine etwas geringere und jedenfalls deshalb, weil die Absorption des Wasserdampfes durch die Schwefelsäure jetzt nicht schnell genug erfolgte. Für die viel geringeren Spannungen des in den Salzen gebundenen Wassers konnte demnach

[1]) Diese Berichte XII, 451.

für die von mir zunächst berücksichtigten niederen Temperaturen das Verhältniss zu der Spannung des freien Wassers aus den Gewichtsverlusten zweier Kölbchen mit Salz und mit Wasser in dem durch die Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume mit grosser Gleichmässigkeit bestimmt werden, was auch die Erfahrung bestätigte. In zugeschmolzenen Röhren, welche absorbirendes Kali und das zu untersuchende Salz enthalten, erhält man ebenfalls für die Beurtheilung der Abstufungen in den Dissociationsspannungen brauchbare Resultate. Hängt man diese Röhren auf längere Zeit an zwei Fäden auf, von denen der eine an der Wage und der andere ausserhalb derselben befestigt ist, so kann man an dem Ausschlage der Wage das allmählige Uebertreten des Wassers von einer Seite der Röhre auf die andere erkennen und in einer recht interessanten Weise die Veränderung in der Spannung mit der Temperatur wie nach der Zusammensetzung des rückständigen Salzes verfolgen.

Von den in der beschriebenen Weise beobachteten Resultaten will ich die wichtigsten hervorheben. Alle bisher von mir untersuchten Salze, welche nach früheren Versuchen ihr Wasser theilweise oder ganz bei einer bestimmten Temperatur nur im Vacuum verlieren sollen, geben bei hinreichender Versuchsdauer das Wasser ebenso vollständig im lufterfüllten Raume an starke Absorptionsmittel ab, wie ja auch Dalton's Gesetz es erwarten lässt.

Schwefelsaures Natron ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) ist unter den untersuchten Salzen das einzige, bei welchem die Spannkraft des gebundenen Wassers erst dann sich ändert, wenn nur noch ein letzter kleiner Rest davon vorhanden ist. Nach der Dampfspannung, welche über die Constitution der Salze wesentliche Aufschlüsse verspricht, hätte man deshalb eine vollständig gleichartige Anziehung der 10 Wassermoleküle im Glaubersalze anzunehmen. Wie weit die einzelnen Versuchsresultate übereinstimmen, geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor, die ich als ein Beispiel meiner Beobachtungen mittheile:

Menge des Salzes	Durchschnittliche Temperatur (annähernd)	Versuchsdauer	V_1 Gewichtsverluste in Milligr.	V_2 Gewichtsabnahme des Wassers in gleichen Röhren	Verhältniss der Spannungen $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$
0.160	20°	26 Std.	19	24	0.79
—	19°	21½ »	13	16	0.81
—	16½°	40 »	23	32	0.72
0.631	20°	23¼ »	14	18	0.78
—	18½°	41½ »	23½	33	0.71
—	20°	32 »	20	25½	0.78

Phosphorsaures Natron ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) zeigte bei vollem Wassergehalt und 17° das Spannungsverhältniss 0.67, nach Verlust von 25 pCt. Wasser bei 20° 0.33—0.34—0.35 und bei 16° 0.30, so dass mindestens zwei verschiedene Grade in der Dissociation des gebundenen Wassers angezeigt sind. Wo die Grenzen liegen, ist noch nicht ausgemacht, Hr. Debray[1]) hatte nach seinen Versuchen die beiden Verbindungen mit 12 und mit 7 Molekülen Wasser unterschieden. Die ohne Beschreibung der wahrscheinlich principiell gegen früher nicht geänderten Versuchsmethode von ihm genannten Zahlen stimmen für die erste Verbindung nahezu mit den meinigen überein, und es scheint demnach dieses Salz leichter überschüssig vorhandenen Wasserdampf wieder aufzunehmen und den Gleichgewichtszustand herzustellen.

Kohlensaures Natron ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) liess für die neun zuerst verdunstenden Wassermoleküle keinen grossen Unterschied in dem Spannungsverhältniss von durchschnittlich 0.67 bei 20° erkennen, nur das letzte Molekül ist fester gebunden, wie es früher durch Austrocknen im Vacuum gleichfalls beobachtet ist.

Borsaures Natron ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) zeigte bei 20° 0.28 der Spannung von reinem Wasser, die Sulfate von Zink bei $18^1/_2$° und Magnesium bei 18° 0.35 und 0.31. Alle drei Salze geben das Wasser nach einem bestimmten Grade der Zersetzung ungleich langsamer ab, als vorher, die Grenzen für die Veränderungen sind noch nicht bestimmt.

In höherer Temperatur wurde für die sechs genannten Salze ebenso wie für Kupfervitriol eine höhere Spannung beobachtet und zwar so, dass für alle, freilich in ungleichem Grade, das Verhältniss zu der Spannung des freien Wassers von gleicher Temperatur um so mehr der Einheit sich nähert, je höher die Versuchstemperatur liegt. Das gebundene Wasser erreicht also mit steigender Temperatur mehr und mehr die Eigenschaft des nicht gebundenen, ebenso wie nach allgemeiner Annahme die chemische Verwandtschaft abnimmt und man kann deshalb thatsächlich in der Differenz von 1 und jenen Verhältnisszahlen einen Maassstab finden für die Veränderung der einen Komponente der Verbindung oder für die Grösse der auf sie ausgeübten chemischen Anziehung. Dass man die Unterschiede in der Spannung des gebundenen und des freien Wassers bei verschiedenen Temperaturen nicht direkt vergleichen darf, ist durch die Veränderlichkeit in der Spannung des freien Wassers bedingt und bereits früher von Hrn. Wiedemann[2]) hervorgehoben. Aber das Verhältniss der Spannungen bietet einen brauchbaren Maassstab für die chemische Verwandtschaft, und ich habe

[1]) Compt. rend. 66, 194.

[2]) Poggendorff's Jubelb. 474.

dasselbe deshalb zur Bestimmung der Festigkeit der molekularen Verbindungen wasserhaltiger Salze benutzt. Namentlich versuchte ich festzustellen, ob diese Festigkeit zu der Contraktion bei der Bildung der Verbindungen in einfacher Beziehung steht.

Manche der bereits bekannten Beobachtungen sind ohne weiteres in diesem Sinne zu deuten. Nach den Angaben von Thorpe und Watts[1]) liegen für die Sulfate des Magnesiums, Zinks, Nickels, Mangans, Eisens und Kupfers die Volumina des ersten Wassermoleküls, wenn das Volumen des wasserfreien Salzes unverändert in den wasserhaltigen angenommen wird, zwischen den Grenzen 9.1 und 11.9, während die der übrigen Moleküle 13.7 bis 15.4 Raumtheile ausmachen. Diese letzteren sind nun nach mehrfachen übereinstimmenden Beobachtungen beim Erhitzen bis 100° oder höchstens nach einer Angabe für Eisenvitriol bis 140° zu entfernen, während die Abscheidung des restirenden einen Wassermoleküls bei allen ein Erhitzen bis mindestens 200° erfordert.

Die spezifischen Gewichte der wasserhaltigen wie der wasserfreien schwefelsauren, kohlensauren und borsauren Salze des Natriums sind bekannt und die Volumina der Wassermoleküle berechnen sich nach denselben für das erste durchschnittlich auf 16.7, für das kohlensaure auf 15.2 und für das borsaure nach verschiedenen Angaben auf 13.2 bis 14.8 Raumtheile. Nach der Verdunstung wurden für die gleiche Temperatur die Spannungsverhältnisse 0.78 für das schwefelsaure, 0.67 für das kohlensaure und 0.28 für das borsaure Natron gefunden, und es zeigen demnach diese drei Salze gleichen Wassergehalts von 10 Molekülen ganz wie die vorhergenannte Gruppe eine regelmässig mit der Contraction des gebundenen Wassers zunehmende Verminderung der Dissociationsspannung. Wenn dieselbe bei dem borsauren Salze für die letzten Wassermoleküle noch geringer wird, so beweist das nur eine noch stärkere Anziehung derselben durch die Bestandtheile des wasserfreien Salzes. Für andere Gruppen von Salzen ist diese Beziehung noch nicht weiter untersucht und ich behalte mir darüber wie über die bezüglichen Dissociationserscheinungen überhaupt weitere Mittheilungen vor.

Nur eine merkwürdige Erscheinung sei noch kurz erwähnt. Mehreren früheren Beobachtern ist es aufgefallen, dass die Krystalle anscheinend nach einer äusseren mechanischen Verletzung zuweilen eine stärkere Dissociation zeigen, als im unverletzten Zustande. Ich habe eine solche Ungleichheit der Dissociation bis jetzt nur am Kupfervitriol und am Borax beobachtet und für Kupfervitriol bestimmt festgestellt, dass nicht eine mechanische Verletzung, sondern nur die

[1]) Chem. Soc. Journ. 37, 102.

durch chemische Ausscheidung erfolgende Störung des Gleichgewichts innerhalb des Moleküls die Ursache jener Erscheinung ist. In einem der darüber angestellten Versuche verloren 0.185 g möglichst fein zerriebenen Kupfervitriols bei einer von 16° allmählig auf 22° gestiegenen Zimmertemperatur in 7 Tagen 1 mg an concentrirte Schwefelsäure, dann in 8 Tagen beim Fallen der Temperatur bis 16½° ½ mg, in den 6 folgenden Tagen zwischen 16½° und 18½° 2½ mg und nachher zwischen 16° und 20° in 8 Tagen 7 mg. Nachdem einmal ein Theil des Wassers abgegeben ist, hat demnach die Festigkeit des Moleküls bedeutend abgenommen und es liegt nahe, diese Erscheinung mit dem Verhalten einer beschädigten Mauer zu vergleichen, aus welcher in ähnlicher Weise die Steine leichter abgetrennt werden können als es vorher aus der abgeschlossenen Verbindung derselben möglich war. Wie weit die Zersetzung des Kupfervitriols bei gewöhnlicher Temperatur vorschreitet, ist noch nicht ausgemacht, doch ging in zwei Fällen mehr als ein Drittel des vorhandenen Wasser durch Verdunstung verloren.

---

345. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Benzylcyanids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phenylacetimidoäther.

In das gut gekühlte Gemisch gleicher Moleküle absoluten Alkohols und Benzylcyanids wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Gefäss gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit war die Reaktionsmasse, in welcher 2 Moleküle Salzsäure enthalten waren, in einen dicken, klaren Syrup übergegangen. Die entstandene Verbindung, die die Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 . HCl \\ Cl \end{cases}$$

besitzen muss, raucht stark an der Luft, hält sich aber im verschlossenen Gefäss wochenlang unverändert.

Erst wenn das Gefäss offen in einen Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat gebracht wird, bemerkt man ein Aufsteigen von Blasen. Es entweicht Salzsäure, und es scheiden sich lange, con-

centrisch geordnete, flache Nadeln ab, die durch die ganze Flüssigkeit reichen.

Giesst man die durch gelindes Erwärmen etwas flüssiger gemachte Masse in eine flache Porzellanschale und stellt diese über Natriumhydrat, so geht die Krystallisation schneller von Statten, und nach wenigen Tagen besteht der ganze Inhalt derselben aus einem Krystallbrei. Letzterer wurde, um etwa unzersetzte Antheile von Nitril und Alkohol auszuziehen, mit absolutem Aether tüchtig geschüttelt, durch Absaugen wieder schnell davon getrennt und im Vacuum zur Trockene gebracht.

Das so dargestellte Salz ist der erwartete salzsaure Phenylacetimidoäthyläther.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} . HCl$	Gefunden I.	II.	III.
C	60.15	—	—	60.01 pCt.
H	7.02	—	—	7.16 »
Cl	17.79	18.40	18.35	— »

Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Benzol und Aether löslich. In wässriger Lösung zersetzt sie sich leicht in Ammoniumchlorid und Phenylessigsäureäthylester (Siedepunkt 226° C.). Beim Liegen an der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an. Mit Platinchlorid giebt sie ein in schönen Prismen krystallisirendes, leicht zersetzliches Doppelsalz. Im Capillarröhrchen erhitzt, erweicht der Imidoäther bei 60° C., und bei etwa 85° C. ist er vollständig geschmolzen. Er zersetzt sich bei dieser Temperatur quantitativ in Chloräthyl und Phenylacetamid (Schmelzpunkt 156° C.).

Aus dem salzsauren Salz kann man leicht den freien Imidoäther darstellen, wenn man dasselbe in mit Aether überschichtete, concentrirte Natronlauge einträgt und das Gemisch tüchtig durchschüttelt. Die durch Chlorcalcium möglichst gut entwässerte ätherische Lösung hinterlässt die Base als eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren dunkel färbt. Sie kann nicht unzersetzt destillirt werden, sondern sie zerlegt sich hierbei in Alkohol und Benzylcyanid.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem Phenylacetimidoäther weisse Blättchen ab, die an ihrem Schmelzpunkt (156° C.) als Phenylacetamid erkannt wurden. Das Entstehen derselben ist jedenfalls durch die Anwesenheit geringer Spuren von Wasser bedingt.

Die Analyse des freien Imidäthers ergab:

	Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.62	72.96	—	pCt.
H	7.97	7.85	—	»
N	8.59	—	9.46	»

In derselben Weise wie der Phenylacetimidoäthyläther wurde auch der entsprechende Methyläther dargestellt. Sowohl das salzsaure Salz, als auch die freie Base sind den beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich und nur noch leichter zersetzlich als diese.

Phenylacetimidoacetat.

Erhitzt man den Phenylacetimidoäther mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler und führt dann den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigäther über, so hinterbleibt nach dem Verdunsten und Erkalten eine krystallinische Masse, die wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt das Phenylacetimidoacetat darstellt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ OC_2H_3O \end{cases}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.80	68.03	—	pCt.
H	6.21	6.20	—	»
N	7.91	—	8.46	»

Die Verbindung bildet zarte, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 129° C. liegt. In kaltem Wasser ist sie schwierig, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol löslich.

Phenylacetamidin.

Trägt man in eine concentrirte, ablolut alkoholische Lösung von Ammoniak das salzsaure Salz des Phenylacetimidoäthers ein, so findet zunächst Umsetzung statt zu Salmiak und freiem Imidoäther. Ueberlässt man das Gemisch unter bisweiligem Umschütteln sich selbst, so verschwindet der Salmiak mehr und mehr. Nach einigen Tagen sind nur noch Spuren desselben in der Flüssigkeit suspendirt, und die alkoholische Lösung enthält jetzt neben Spuren von Phenylessigsäureester das salzsaure Salz des Phenylacetamidins. Letzteres erhält man rein, wenn man die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol

befreit, das Zurückbleibende wiederholt in Wasser löst, filtrirt und eindampft.

Der Rückstand geht nach dem Erkalten in einen aus langen, flachen Nadeln bestehenden Krystallkuchen über.

Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und besitzen im Uebrigen die Eigenschaften, welche Bernthsen[1]) für das Salz des aus dem Thiophenylacetamid erhaltenen Phenylacetamidins angegeben hat.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.HCl + H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
$C_8H_{10}N_2$	71.09		—	—	pCt.
HCl	19.36		19.38	19.32	»
H_2O	9.55		9.62	—	»

Aus dem salzsauren Salz habe ich versucht, die freie Base darzustellen, und gefunden, dass dies am Besten gelingt, wenn man das Salz in einer Schale mit concentrirtester Natronlauge verreibt. Trägt man hierbei für nöthige Kühlung Sorge, so zersetzt sich das Phenylacetamidin nur wenig, d. h. man nimmt nur einen ganz schwachen Geruch von Ammoniak wahr. Der entstandene, aus Chlornatrium und Phenylacetamidin bestehende Brei wurde auf eine poröse Thonplatte gestrichen und im Vacuum zur Trockene gebracht. Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol erhielt ich das Phenylacetamidin in glänzenden, flachen Nadeln und Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108—112° C. liegt. Die Base hat einen stark laugenhaften Geschmack und ist, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether und Benzol löslich. Ganz rein ist indess die nach der oben beschriebenen Methode dargestellte und aus Benzol umkrystallisirte Base nicht. Von den verschiedenen Krystallisationsfraktionen wurden Analysen ausgeführt. Dieselben ergaben stets zu wenig Stickstoff (Gefunden: 19.20, 19.23, 19.61 pCt. Berechnet: 20.90 pCt.), und scheint danach der Base eine geringe Menge Phenylacetamid beigemengt zu sein, von der sie durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Es kann daher der von mir gefundene Schmelzpunkt auch nicht mit demjenigen der reinen Base identisch sein.

Auch Bernthsen, welcher das Phenylacetamidin durch Erwärmen des unterschwefligsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge und schnelles Abkühlen der frei gemachten Base erhielt, vermochte weder aus Aether

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 327.

noch aus Benzol die Verbindung mit einem constanten Schmelzpunkt zu erhalten.

Das salzsaure Phenylacetamidin giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das beim langsamen Abkühlen der heissen, wässrigen Lösung in sehr schönen, langen, flachen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
Pt	28.52	28.74	28.71 pCt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetamidin.

Erhitzt man äquivalente Mengen geschmolzenen Natriumacetats und salzsauren Phenylacetamidins mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids reichliche Mengen desselben Phenylacetimidoacetats, welches auch aus dem Imidoäther erhalten wurde. Es findet also eine Abspaltung der Amidogruppe statt, und mithin muss die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + (C_2H_3O)_2O$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ OC_2H_3O \end{cases} + C_2H_3ONH_2.$$

Trägt man aber in kaltes Essigsäureanhydrid das freie Phenylacetamidin ein, so löst es sich in demselben unter Erwärmung auf und aus der wieder erkalteten Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit harte, glänzende Krystalle aus. Durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden sie der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab die für Diacetylphenylacetamidin berechneten Werthe:

	Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NC_2H_3O \\ NHC_2H_3O \end{cases}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.06	66.10	—	pCt.
H	6.42	6.72	—	»
N	12.84	—	13.35	»

Die Verbindung ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, nahezu unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt der in kleinen, viereckigen, schön glänzenden Täfelchen krystallisirenden Substanz liegt bei 172—173° C.

Aus der von der Diacetylverbindung abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich nach dem Versetzen mit Alkohol und Eindampfen noch Krystalle des bei 129° C. schmelzenden Imidoacetats isoliren.

Symmetrisches Dimethylphenylacetamidin.

In eine concentrirte, absolut alkoholische Lösung von Methylamin (3 Moleküle) wurde salzsaurer Phenylacetimidoäther (1 Molekül) eingetragen. Es fand dabei zuerst Umsetzung statt zu salzsaurem Methylamin und freiem Imidoäther und es entstand eine klare Lösung. Nach mehrtägigem Stehen war aus dieser Lösung in glasglänzenden, sechseckigen Säulen das salzsaure Salz des Dimethylphenylacetamidins auskrystallisirt.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, anscheinend rhombische, glänzende Krystalle, die in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich sind. Es besitzt die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NCH_3 \\ NHCH_3 \end{cases} . HCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	32.72	32.77	— pCt.
H	4.09	4.39	— »
Pt	26.52	—	26.37 »

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Dimethylphenylacetamidins mit concentrirter Natronlauge und schüttelt dieses Gemisch mit Aether, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren die freie Base. Dieselbe ist anfangs ölförmig, erstarrt aber nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch. Sie ist leicht in Alkohol löslich und hat einen stark laugenhaften Geschmack.

Unsymmetrisches Dimethyl-phenylacetamidin.

In derselben Weise wie Methylamin habe ich auch Dimethylamin auf den salzsauren Phenylacetimidoäther einwirken lassen und bin so zu dem unsymmetrischen Dimethyl-phenylacetamidin gelangt. Das salzsaure Salz dieser Verbindung ist nach dem Verdunsten des Lösungsmittels anfangs ölförmig und erstarrt im Trockenraum krystallinisch.

Das Platindoppelsalz bildet kleine federfahnenartig gruppirte Nädelchen und ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich.

Die Analyse desselben ergab:

$\left(C_6H_5 . CH_2 . C\begin{cases} NH \\ N(CH_3)_2 \end{cases} . HCl\right)_2 . PtCl_4$	Berechnet für	Gefunden I.	Gefunden II.
C	32.72	—	32.44 pCt.
H	4.09	—	4.51 »
Pt	26.52	26.51	26.72 »

Diäthyl-phenylacetamidin.

Das salzsaure Salz dieser Base wurde durch Eintragen des salzsauren Imidoäthers in alkoholische Aethylaminlösung erhalten. Es war nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ölförmig und zeigte auch nach langem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren, war vielmehr nach dieser Zeit in eine durchsichtige harzartige Masse übergegangen. Auch das Platindoppelsalz vermochte ich nicht krystallinisch zu erhalten.

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platinsalz in Oeltröpfchen ab, die aber ebenfalls im Trockenraum in eine rothe Harzmasse übergehen. Verschiedene Platinbestimmungen lieferten, wie bei einer derartigen schwer zu reinigenden Verbindung vorauszusehen war, keine übereinstimmenden Resultate.

Auch die freie Base habe ich, da dieselbe in Aether weniger leicht löslich zu sein scheint, wie die entsprechende Methylverbindung, nicht erhalten.

Diphenyl-phenylacetamidin.

Anilin liefert bei seiner Einwirkung auf den salzsauren Phenylacetimidoäther ebenfalls ein disubstituirtes Phenylacetamidin.

Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt:

Salzsaurer Phenylacetimidoäther (1 Molekül) wurde mit gleichen Gewichtstheilen Anilin (3 Molekül) und absolutem Alkohol übergossen und das Gemisch eine Zeit lang im Wasserbade auf circa 60° C. erwärmt und dann bei Seite gestellt. Nach Verlauf mehrerer Tage wurde die jetzt ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft. Der dunkel gefärbte, harzartige Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und auf diese Weise das überschüssige Anilin entfernt. Das zurückbleibende weisse Pulver war das freie Diphenylphenylacetamidin.

Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es flache Nadeln und Blätter dar, deren Schmelzpunkt bei 107—108° C. liegt. Es ist in Wasser fast gar nicht, leicht dagegen in Alkohol löslich.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass der Schmelzpunkt der Substanz so niedrig liegend gefunden wurde, da das von Bernthsen dargestellte Monophenyl-phenylacetamidin erst bei 128—129° C. [1]) schmilzt und doch sonst, wie Bernthsen in einer kleinen Uebersicht [2])

---

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, S. 344.
[2]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, S. 365.

gezeigt hat, die diphenylirten Amidine um circa 32° höher schmelzen als die monophenylirten. Da die Analyse ziemlich genaue Resultate lieferte, muss ich annehmen, dass meine Substanz rein war.

	Berechnet für $C_6H_5.CH_2.C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	83.91	83.78	—	pCt.
H	6.30	6.55	—	»
N	9.79	—	10.20	»

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenyl-phenylacetamidins mit Platinchlorid und Salzsäure, so erhält man das Platindoppelsalz der Base in Form von kleinen Blättchen, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	19.82	19.93	19.48 pCt.

346. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Isophtalonitrils und Terephtalonitrils.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das Verhalten eines Dicyanids der aromatischen Reihe gegen Alkohole und Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser zu studiren, versuchte ich eine grössere Menge Isophtalonitril darzustellen, und zwar schien mir der geeignetste Weg, zu demselben zu gelangen in der von Barth und Senhofer[1]) gegebenen Vorschrift zu liegen, nach welcher man das Nitril durch Destillation von metabenzoldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium erhält.

Die Metabenzoldisulfonsäure stellte ich nach der von Heinzelmann[2]) angegebenen Methode dar, sah aber von der umständlichen Reinigung derselben ab (Ueberführen in das Chlorid und Umkrystallisiren desselben aus Aether), da bei dieser Darstellung neben geringen Mengen der Benzolmonosulfonsäure nur die Metadisulfonsäure entstehen soll und da das aus letzterer zu erhaltende Isophtalonitril von mit entstandenem Benzonitril leicht gereinigt werden kann.

Bei der Destillation des Kaliumsalzes (später wurde, weil die Ausbeute hierbei grösser war, das Calciumsalz verwandt) mit Cyankalium

[1]) Barth und Senhofer, diese Berichte VIII, 1481.
[2]) Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. 188, 159.

resultirte ein Nitril, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 156° zeigte.

Obgleich Limpricht[1]) den Schmelzpunkt des Isophtalonitrils bei 150° C., Barth und Senhofer denselben bei 158 — 159° C. (für die sublimirte Substanz bei 160 — 161° C.) liegend gefunden hatten, so glaubte ich doch, da sowohl Körner und Monselise[2]) als auch B. Beyer[3]) denselben Schmelzpunkt wie ich erhalten hatten, dass meine Substanz rein sei, begnügte mich mit einer gute Resultate liefernden Elementaranalyse und benutzte einen Theil des Nitrils als Ausgangsmaterial zu der von mir beabsichtigten Untersuchung.

Im Verlaufe meiner Arbeit stellte sich indess heraus, dass mein Nitril nicht reines Isophtalonitril war, sondern dass es eine geringe Menge Terephtalonitril beigemengt enthielt. Von diesem letzteren versuchte ich es durch Umkrystallisiren zu trennen, sah aber bald an dem Schmelzpunkt der verschiedenen Fraktionen, dass dies nicht möglich sei.

In der Erwägung, dass aus den Nitrilen vielleicht ohne Mühe die Thioamide erhalten werden könnten, und da sich aus Thioamiden bekanntlich leicht die Nitrile regeneriren, versuchte ich die Thioamide darzustellen. Ich erwartete, dass bei diesen eine Trennung durch Umkrystallisation leichter zu ermöglichen sei. Meine Voraussetzung bestätigte sich; das Thioisophtalamid war löslich in Alkohol und krystallisirte aus demselben in schönen Nadeln, das Thioterephtalamid dagegen war amorph und in Alkohol unlöslich. Ich habe daher meinen gesammten Vorrath an Nitril in die Thioamide verwandelt und diese theilweise durch blosses Erhitzen, theilweise durch Kochen mit Bleiacetat zurückverwandelt in die Nitrile. So erhielt ich das Terephtalonitril in kleinen, bei 220° C. schmelzenden Nadeln, während das Isophtalonitril den Schmelzpunkt 159 — 160° C. zeigte.

Thioisophtalamid.

Das oben erwähnte Gemenge der beiden Nitrile wurde in der zwölffachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung eine dem Nitril gleiche Menge concentrirten alkoholischen Ammoniaks zugesetzt. In diese im Wasserbade erwärmte, farblose Flüssigkeit wurde zwei Stunden lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet; dann wurde das Gefäss gut verschlossen über Nacht bei Seite gestellt. Am Morgen war die ganze Flüssigkeit mit gelben Krystallen durchsetzt. Nachdem

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 180, 92.
[2]) Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1876, 374.
[3]) B. Beyer, Journ. f. pr. Chemie [2] 22, 352.

diese durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt waren, wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisiren. Es zeigte sich, dass nur der grössere Theil derselben in Lösung ging, während eine kleine Menge eines wie Schwefel aussehenden Pulvers ungelöst blieb. Der in Alkohol lösliche Theil gab nach wiederholtem Umkrystallisiren bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet für $C_6H_4<^{CSNH_2}_{CS.NH_2}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	48.98	48.73	—	—	—	pCt.
H	4.08	4.47	—	—	—	»
N	14.29	—	14.65	—	—	»
S	32.65	—	—	33.28	33.32	»

Um zu sehen, ob das erhaltene Thioamid die Metaverbindung sei, wurde eine Probe mit Kalilauge gekocht. Es fand dabei starke Ammoniakentwickelung statt. Beim Uebersättigen der gekochten Lösung mit Salzsäure entwickelten sich dann reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, während ein voluminöses, weisses Pulver zu Boden fiel. Letzteres wurde abfiltrirt, gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zarte, weisse Nadeln aus, welche bei hoher Temperatur schmolzen, um dann unzersetzt zu sublimiren. Sie wurden dadurch als Isophtalsäure erkannt und somit ist auch erwiesen, dass das geschwefelte Amid das Thioisophtalamid ist.

Dasselbe ist in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig löslich, etwas leichter in siedendem Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° C. Zum grossen Theil zerlegt es sich hierbei in Isophtalonitril und Schwefelwasserstoff, während eine gelbbraun gefärbte, harzige Substanz zurückbleibt. Leichter noch kann man aus dem Thioisophtalamid das Nitril zurückgewinnen, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit wässriger Bleiacetatlösung kocht und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bringt.

Thioterephtalamid.

Das bei der oben beschriebenen Darstellung des Thioisophtalamids erhaltene, gelbe, in Alkohol unlösliche Pulver erwies sich als das Thioamid der Terephtalsäure. Die Analyse desselben liefert folgende Resultate:

	Berechnet für $C_6H_4<^{CSNH_2}_{CSNH_2}$	Gefunden
C	48.98	49.13 pCt.
H	4.08	4.48 »

Im Capillarröhrchen erhitzt schmilzt die Verbindung erst bei 263° C., sie zersetzt sich aber schon vorher zum Theil in Schwefelwasserstoff und Terephtalonitril (Schmelzpunkt 220° C.). Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in Terephtalsäure übergeführt. Im Uebrigen gleicht sie vollständig dem Thioisophtalamid und ist nur beständiger als dieses.

Isophtalimidoäther.

Eine Lösung von Isophtalonitril in der sechsfachen Menge Benzol wurde mit zwei Molekülen absolutem Aethylalkohol versetzt und mit gut getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde das Gefäss gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf einer halben Stunde begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Am Boden des Gefässes schied sich ein Oel ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt war. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde die Krystallmasse vom Benzol getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und neben Schwefelsäure und Natriumhydrat im Vacuum getrocknet. Die trockene Substanz wurde nochmals mit wasserfreiem Aether schnell verrieben, gewaschen und wieder getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene weisse Pulver wurde analysirt. Es war der salzsaure Isophtalimidoäthyläther.

	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}C^{\diagup\diagdown}NH\\ C^{\diagup\diagdown}OC_2H_5\\ C^{\diagup\diagdown}OC_2H_5\\ NH\end{matrix}\cdot 2HCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C_{12}	49.15	49.13	—	—	pCt.
H_{18}	6.14	6.01	—	—	»
N_2	9.56	—	9.89	—	»
O_2	10.92	—	—	—	»
Cl_2	24.23	—	—	24.48	»

Die Verbindung zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber in dieser Lösung bald in Ammoniumchlorid und Isophtalsäureäthylester. Erhitzt man sie im Capillarröhrchen, so erweicht sie bei circa 255° C., aber erst oberhalb 270° C. ist sie vollständig geschmolzen. Sie zersetzt sich beim Erhitzen quantitativ in Chloräthyl und Isophtalamid. Letzteres krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die in siedendem Alkohol oder Wasser schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt oberhalb 270° C. liegt. (Gefunden 58.42 pCt. Kohlenstoff und 4.99 pCt. Wasserstoff, berechnet 58.54 pCt. Kohlenstoff und 4.88 pCt. Wasserstoff.) B. Beyer[1]) beschreibt das Isophtalamid als ein bei 265° C. schmelzendes Pulver.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 22, 352.

Als im Verlauf meiner Arbeit grössere Mengen des salzsauren Imidoäthers dargestellt werden mussten, wurde als Lösungsmittel für das Isophtalonitril absolut wasser- und alkoholfreier Essigäther verwandt. Aus diesem krystallisirt die Verbindung, ohne vorher als Oel zu Boden zu fallen, in zarten, weissen Nadeln aus, die nur schnell abfiltrirt und getrocknet zu werden brauchen, um reines Material darzustellen.

Schüttelt man das salzsaure Salz mit Natronlauge und Aether, so erhält man nach dem Abheben und Verdunsten des letzteren den freien Isophtalimidoäther in kleinen, geruchlosen Nadeln, die im Munde Brennen erzeugen, bei etwa 66° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.45	65.33	—	pCt.
H	7.27	7.14	—	»
N	12.73	—	12.91	»

Erhitzt man die Base, so tritt bei 120° C. unter heftiger Gasentwickelung Zersetzung ein in Aethylalkohol und Isophtalonitril. Eine im Capillarröhrchen erhitzte und dann wieder erkaltete Probe zeigte den Schmelzpunkt von 157° C.

Der salzsaure Isophtalimidomethyläther, in derselben Weise wie die oben beschriebene Aethylverbindung dargestellt, ist dieser sehr ähnlich. Durch Wasser zersetzt liefert er den Isophtalsäuremethylester in kleinen, bei 62—63° C. schmelzenden Nadeln.

Der freie Isophtalimidomethyläther bildet kleine, bei 59—62° C. schmelzende Nadeln.

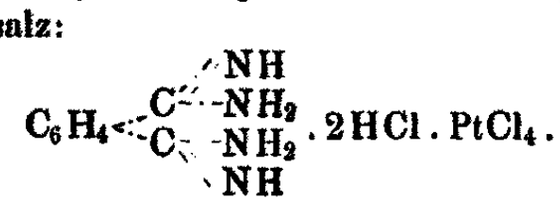
Isophtalamidin.

In etwa die zehnfache Gewichtsmenge concentrirten alkoholischen Ammoniaks wurde salzsaurer Isophtalimidoäthyläther eingetragen. Es schieden sich anfangs reichliche Mengen von Salmiak aus. Nach halbstündigem Digeriren der Mischung im Wasserbade war der Salmiak vollständig verschwunden und klare Lösung eingetreten. Letztere wurde vom Ammoniak befreit und zur Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten des Rückstandes schieden sich glänzende Nadeln des salzsauren Isophtalamidins ab. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \begin{matrix} \diagup NH \\ -NH_2 \end{matrix} \\ C \begin{matrix} -NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix} \end{matrix} \right. . 2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	40.85	41.07	—	—	pCt.
H	5.11	5.20	—	—	»
N	23.83	—	23.63	—	»
Cl	30.21	—	—	30.20	»

Das Salz ist leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol löslich.

Versetzt man eine verdünntere wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so tritt scheinbar keine Veränderung ein. Nach einiger Zeit entsteht indess der Geruch nach Ammoniak und es findet Zersetzung statt. Dagegen scheidet sich auf Zusatz concentrirtester Natronlauge zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Amidins ein Oel ab, welches, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, bald zu einer aus kleinen Nädelchen bestehenden Masse erstarrt. Das auf diese Weise darstellbare freie Amidin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich aber in diesen Lösungen bald unter Entwickelung von Ammoniak. Da die Base in Aether und Benzol unlöslich ist, überhaupt ein passendes Lösungsmittel zur Umkrystallisation derselben nicht gefunden werden konnte, so hat sie bis jetzt in analysirbarem Zustande nicht dargestellt werden können. Durch Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Isophtalamidins erhält man das Doppelsalz:



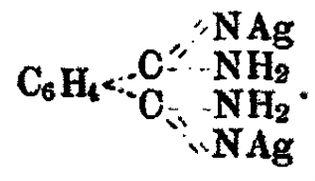
$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \\ C \begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{cases} . 2HCl . PtCl_4 .$$

Dasselbe bildet rothe glänzende Krystalle und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. (Gefunden Platin 34.04 pCt., berechnet 34.03 pCt.)

Das schwefelsaure Isophtalamidin erhält man beim Auflösen der rohen Base in der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Silbersulfat. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in glasglänzenden Blättchen. (Gefunden H_2SO_4 36.98 pCt., berechnet 37.69 pCt.)

Das salpetersaure Salz, durch Umsetzung des salzsauren Salzes Salzes mit Silbernitrat erhalten, stellt in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln dar. (Gefunden Stickstoff 29.26 pCt., berechnet 29.16 pCt.)

Das Isophtalamidin bildet eine Silberverbindung von der Zusammensetzung:



$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} NAg \\ NH_2 \end{cases} \\ C \begin{cases} NH_2 \\ NAg \end{cases} \end{cases} .$$

Zur Darstellung derselben wurden die concentrirten wässrigen Lösungen von 2 Molekülen Silbernitrat und 1 Molekül Isophtalamidinnitrat zusammengegossen und das Gemisch mit einer der Salpetersäure der beiden Salze entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd erhitzt. Man erhält so einen amorphen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Ammoniak und Salpetersäure sich aber leicht löst und am Licht sich dunkel färbt.

Das abfiltrirte, mit heissem Wasser gewaschene und getrocknete Pulver wurde der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab die für die Verbindung $C_8H_8N_4Ag_2$ berechneten Werthe.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	25.53	25.84	—	pCt.
H	2.13	2.61	—	»
N	14.89	—	—	»
Ag	57.45	—	56.50	»

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isophtalamidin.

Gleiche Aequivalente salzsauren Isophtalamidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand desselben enthielt ausser Chlornatrium und geringen Mengen des abfiltrirten Niederschlags nur noch Acetamid.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde mit heissem Wasser gewaschen, bei 105° C. getrocknet und da er sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies, ohne weitere Reinigung analysirt.

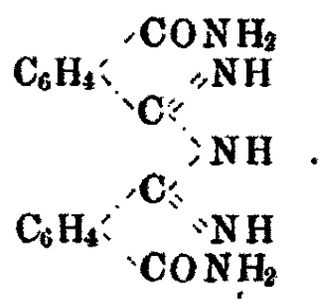
Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich, vorausgesetzt, dass kein Gemenge verschiedener, wegen ihrer Unlöslichkeit von einander nicht zu trennender Substanzen vorliegt, nur eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_5O_2$ berechnen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.13	61.94	—	61.67	—	pCt.
H	4.85	4.95	—	4.58	—	»
N	22.66	—	23.21	—	23.38	»
O	10.36	—	—	—	—	»

Diese Verbindung würde nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_{10}N_4 + C_4H_6O_3 + C_2H_4O_2 = C_{16}H_{15}N_5O_2 + 3\,C_2H_3ONH_2$$

sich gebildet haben und müsste folgende Constitution besitzen:



Es wäre demnach das Isophtalamidin zur Hälfte durch Austausch des Imids durch Sauerstoff in Amid umgewandelt worden, zur anderen Hälfte würde es gegen Essigsäureanhydrid in derselben Weise reagirt haben, wie Benzamidin, welches in gleicher Reaktion in das Dibenzimidin übergeht (vergl. Pinner und Klein, diese Berichte XI, 8). Durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge oder durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° C. wird die Verbindung in Isophtalsäure und Ammoniak zerlegt.

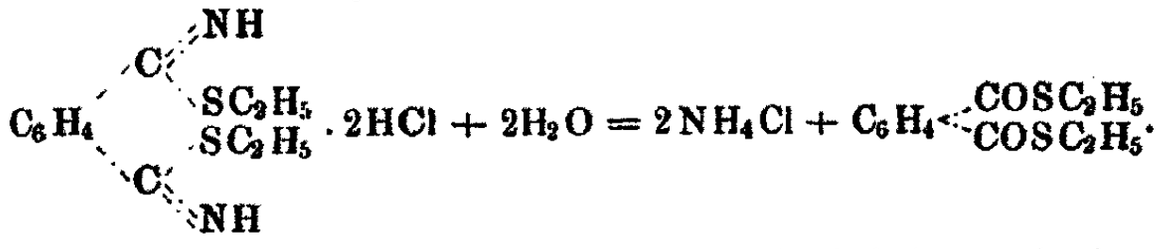
Isophtalimidothioäthyläther.

In eine Lösung von einem Molekül Isophtalonitril und zwei Molekülen Aethylmercaptan in der zehnfachen Menge Essigäther wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Flüssigkeit wohl verschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf von mehreren Stunden begannen an den Wandungen des Gefässes sich kleine, feste, weisse Warzen anzusetzen. Dieselben wurden nach beendigter Krystallisation durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und analysirt.

Obgleich die Analysen keine scharfen Zahlen lieferten und die Resultate derselben hier anzuführen mir deshalb auch überflüssig zu sein scheint, geht doch zur Genüge aus denselben hervor, dass der Körper der erwartete salzsaure Isophtalimidothioäthyläther war, der nur, da er an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, geringe Mengen von Wasser enthielt.

Er ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung trübt sich bald unter Abscheidung eines Oeles, das im Vacuum zu kleinen, leicht schmelzbaren Nadeln erstarrt. Eine Analyse dieser Verbindung zeigte, dass sie der erwartete Isophtalsäurethioäthylester ist (gefunden 56.76 pCt. Kohlenstoff, 5.72 pCt. Wasserstoff, berechnet 56.69 pCt. Kohlenstoff, 5.51 pCt. Wasserstoff), dass also in derselben Weise, wie die anderen Imidoäther, auch der salzsaure Isophtalimidothioäthyläther durch Wasser in Ammoniumchlorid und den entsprechenden Säureester zersetzt wird.



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}NH\\SC_2H_5\end{matrix}\right.\\C\left\langle\begin{matrix}SC_2H_5\\NH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \cdot 2HCl + 2H_2O = 2NH_4Cl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COSC_2H_5\\COSC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Erhitzt man den salzsauren Isophtalimidothioäthyläther, so beginnt er bei circa 175° C. sich gelb zu färben und bei etwa 190° C. schmilzt er unter Zersetzung. Die Zersetzung geht scheinbar in derselben Weise von Statten, wie bei den anderen Imidoäthern, so dass sich in erster Linie Chloräthyl und Thioisophtalamid bilden. Allein letzteres

zersetzt sich bei dieser Temperatur vollständig. Ich versuchte die Zersetzung genauer zu untersuchen und erhitzte daher eine grössere Menge des Salzes im Oelbade bis auf 190° C. Es entstand dabei der Geruch nach Schwefelwasserstoff und Mercaptan, allein, abgesehen von einer geringen Menge des Nitrils, das an die oberen Theile des Kolbens sublimirt war und das an seinem bei 158° C. gefundenen Schmelzpunkt erkannt wurde, bestand der wieder erkaltete Inhalt des Kolbens aus einer widerlich riechenden, braun gefärbten Harzmasse, aus der ich keinen einheitlichen Körper zu isoliren vermochte.

Durch Schütteln mit Natronlauge kann man aus dem salzsauren Salz den freien Isophtalimidoäthyläther darstellen. Man erhält ihn in Form eines bald krystallinisch erstarrenden, aber leicht zersetzlichen Oeles.

Terephtalamidin.

Das Terephtalonitril, welches aus dem oben beschriebenen Thioterephtalimid entsteht, hatte ich in reinem Zustande nur in sehr geringer Menge in Händen und war ich in Folge dessen nicht in der Lage auch dieses in einen Imidoäther überzuführen; allein wie schon erwähnt wurde, habe ich auf das bei 156° C. schmelzende Nitril, das sich als ein Gemisch von Iso- und Terephtalonitril erwies, verschiedene Alkohole und trockenes Salzsäuregas einwirken lassen und so Gemische von Imidoäthern der Iso- und Terephtalsäure erhalten. Die Imidoäther lassen sich zwar nicht trennen, allein daraus, dass sie bei verschiedenen Analysen gut stimmende Zahlen ergaben und bei der Zersetzung mit Ammoniak zwei von einander leicht zu trennende Amidine lieferten, von denen das in grösserer Menge gewonnene identisch war mit dem aus reinem Isophtalonitril dargestellten, geht hervor, dass auch das Terephtalonitril mit grösster Leichtigkeit in Imidoäther übergeführt werden kann.

Digerirt man ein Gemisch der salzsauren Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, so löst sich nur das entstandene salzsaure Salz des Isophtalamidins auf, während das salzsaure Terephtalamidin als in absolutem Alkohol unlösliches Pulver in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es harte, glänzende, anscheinend rhombische Krystalle, deren Analyse folgende Resultate gab:

	Berechnet für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right.\\C\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. . 2HCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	40.85	40.67	—	—	pCt.
H	5.11	5.25	—	—	»
N	23.83	—	24.16	—	»
Cl	30.21	—	—	29.84	»

Die freie Base vermochte ich auch hier nicht rein zu erhalten. Das Platinsalz bildet kleine, gelbe Krystalle, die in Wasser sehr schwer löslich sind (gefunden Pt = 33.76, berechnet 34.03 pCt.).

Das schwefelsaure Terephtalamidin ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen Säulen.

Das salpetersaure Salz ist etwas leichter löslich und krystallisirt in dünnen, langen Nadeln.

Die vorstehenden Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Pinner ausgeführt.

---

347. G. Ciamician und P. Silber: Ueber eine neue Bildungsweise der α-Carbopyrrolsäure aus Pyrrol.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) haben wir eine Methode der Darstellung der Carbopyrrolsäure aus Pyrrol mit Hülfe von kohlensaurem Ammon angegeben. Es schien uns nicht ohne Interesse, die Einführung der Carboxylgruppe in das Pyrrol auch vermittelst Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kalilösung zu versuchen, da es bekanntlich auf diese Weise Reimer und Tiemann[2]) gelang, von den Phenolen zu den aromatischen Oxysäuren zu kommen.

Wir erhielten die α-Carbopyrrolsäure in folgender Weise. Während 24 Stunden erhitzten wir im Wasserbade eine hermetisch geschlossene Flasche, die 5 g Pyrrol, 15 g Tetrachlorkohlenstoff, gelöst in circa 200 ccm Alkohol, und 25 g Kalihydrat, das mit der zur Lösung gerade nöthigen Menge Wassers versetzt war, enthielt. Der Flascheninhalt stellt nach dem Erhitzen eine braune Flüssigkeit dar, die ausser ausgeschiedenem Chlorkalium eine nicht unbedeutende Menge von Harz enthält. Wir verdampften die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, nahmen den Rückstand mit Wasser auf und filtrirten vom unlöslichen Harz. Das braun gefärbte Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schnell hintereinander einige Male mit Aether ausgezogen Nach Verdunstung des letzteren bleibt ein fester, krystallinischer jedoch stark gefärbter Rückstand. Derselbe wurde in kochendem

---

[1]) G. Ciamician und P. Silber, Beiträge zur Kenntniss der α-Carbopyrrolsäure. Diese Berichte XVII, 1150.

[2]) Reimer und Tiemann, diese Berichte IX, 1285.

Wasser gelöst, wobei eine nicht unbedeutende Menge Harz, die durch Filtration leicht entfernt werden konnte, zurückblieb. Das braune Filtrat setzt nach einigem Stehen eine weitere Menge Harz ab; man filtrirt von Neuem und erhält eine gelbe Lösung, die mit essigsaurem Blei versetzt wird. Es bildet sich eine weisse, nicht sehr reichliche Fällung, die auf dem Filter ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Die freie Säure wurde sodann mit Aether ausgezogen. Leider war jedoch die Menge derselben eine so geringe, dass wir uns genöthigt sahen, von weiterer Untersuchung derselben abzustehen. — Das Filtrat, von der erwähnten weissen Fällung, welches das lösliche Bleisalz enthält, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und sodann mit Aether behandelt. Nach Verdunsten des Aetherauszugs bleibt ein krystallinischer, etwas braun gefärbter Rückstand, den man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt. Um die Uebereinstimmung der erhaltenen Säure mit der α-Carbopyrrolsäure zu beweisen, haben wir dieselbe in die Methyläther-verbindung übergeführt, da, wie wir schon in unserer oben erwähnten, letzten Mittheilung betonten, der Schmelzpunkt der α-Carbopyrrolsäure leicht zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Der Methyläther, der aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt und aus Petroleumäther umkrystallisirt war, schmolz bei 73° und besass alle Eigenthümlichkeiten des α-Carbopyrrolsäuremethyläthers.

Es ist also hierdurch bewiesen, dass die in grösserer Menge bei der Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Pyrrol bei Gegenwart von Kalihydrat entstehende Säure mit der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure identisch ist. Die nach der Gleichung:

$$C_4H_5N + CCl_4 + 5KOH = 4KCl + 3H_2O + C_4H_4(COOK)N$$

statt habende Reaktion entspricht völlig der von Reimer und Tiemann entdeckten Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf die Phenole bei Gegenwart von Alkalilösung.

Wir haben ferner in ähnlicher Weise den Aldehyd der Carbopyrrolsäure zu erhalten versucht und zwar durch Einwirkung von Chloroform auf Pyrrol bei Gegenwart von Kali; indessen es gelang uns bisher nur, vielleicht wegen seiner grossen Unbeständigkeit, verharzte Produkte zu erhalten.

Noch wollen wir hier bemerken, dass Tetrachlorkohlenstoff durchaus verschiedene Produkte giebt, je nachdem man ihn auf Pyrrolkalium oder auf Pyrrol und alkoholisches Kali einwirken lässt, denn während im letzteren Falle die Carbopyrrolsäure sich bildet, entsteht im ersteren Chlorpyridin.[1])

Zuletzt führen wir noch kurz an, dass bei Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf schmelzendes Pyrrolkalium, ausser der durch essig-

[1]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1179.

saures Blei fällbaren Säure, auch eine Säure sich bildet, die ein leicht lösliches Bleisalz giebt und die völlig übereinstimmt mit der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure. Das Pyrrol zeigt also in gewissen Reaktionen ein Verhalten, das dem der Phenole sehr ähnelt. Alle Reaktionen, die von den Phenolen zu den aromatischen Oxysäuren führen, dienen ebenfalls mehr oder weniger leicht dazu, das Pyrrol in Carbopyrrolsäure überzuführen.

Die Carbopyrrolsäure konnte bis jetzt auf folgende Weise erhalten werden:

1. Kalischmelze der α-Homopyrrolkaliumverbindung.
2. Einwirkung von Kohlensäureanhydrid bei höherer Temperatur auf Pyrrolkalium.
3. Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilösung mit Pyrrol.
4. Erhitzen einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammon mit Pyrrol.

Von allen diesen Reaktionen giebt indessen nur die letztere genügende Ausbeuten, um zur praktischen Darstellung der α-Carbopyrrolsäure dienen zu können.

Roma, Istituto chimico, 5. Juni 1884.

---

348. J. Lewkowitsch: Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Spaltung organischer Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom in zwei optisch aktive Isomere hatte ich auch das Leucin in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen. Wenn das Leucin selbst nicht aktiv war, — wie es eigentlich wegen seines Vorkommens im Organismus wahrscheinlich und besonders nach dem Nachweis der optischen Aktivität des Tyrosius zu erwarten war, — so konnte es sich voraussichtlich in 2 aktive isomerische Verbindungen spalten lassen. Während ich noch mit den ersten Versuchen, die sich zunächst auf die Untersuchung des Leucins selbst (aus Vicia faba dargestellt) in wässriger Lösung erstreckten, beschäftigt war, erschien in der Zeitschrift für physiologische Chemie VII 222 eine Mittheilung von Mauthner, welche die Angabe enthält, dass Leucin aus Caseïn rechtsdrehend ist und Zahlenbelege für das Rotationsvermögen desselben in saurer und alkalischer Lösung bei-

bringt. Erstere Angabe stimmte nicht mit meinen Beobachtungen überein, da ich das Leucin in wässriger Lösung linksdrehend gefunden hatte. In Folge jener Publikation unterbrach ich meine Versuche, theilte jedoch privatim Hrn. Mauthner meine Beobachtung mit, die immerhin ganz gut mit seiner Angabe harmoniren konnte, da ja theoretisch 2 Leucine mit entgegengesetztem Rotationsvermögen möglich sind. Hr. Mauthner wiederholte meine Beobachtungen mit seinem Leucin an einem Wild'schen Polaristrobometer und fand meine Angabe, wie er mir privatim mittheilte, auch für sein Leucin als richtig geltend. Die irrthümliche Notiz in seiner Publikation rührte daher, dass Hr. Mauthner anfangs des Leucin im Hoppe-Seyler'schen Apparat untersucht hatte, ohne eine Drehung der Polarisationsebene beobachten zu können, was der zu geringen Concentration der Lösung zuzuschreiben war. Da Leucin in saurer alkalischer Lösung rechtsdrehend war, so hatte Hr. Mauthner nicht vermuthen können, dass das Leucin selbst entgegengesetztes Rotationsvermögen besitzen könne.

Hr. Mauthner hat meines Wissens seine Angabe in Betreff des Leucins nicht corrigirt. Da dasselbe jetzt auch von anderer Seite untersucht wird, möge diese Berichtigung hier ihren Platz finden; bringt sie doch auch zugleich den Nachweis von der Identität der aus thierischen und pflanzlichen Stoffen dargestellten Leucine.

Erkner, den 11. Juni 1884.

---

349. W. H. Perkin (jun.): Ueber Trimethylenderivate.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bei einer weiteren Verfolgung meiner Untersuchungen über die Bildung ringförmig geschlossener Ketten habe ich zunächst die Derivate des Trimethylens etwas näher studirt.

In einer früheren Abhandlung über Trimethylenderivate (diese Berichte XVI, 2136) beschrieb ich unter anderen einen durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigäther erhaltenen Acetyltrimethylencarbonsäureäther und die daraus durch Verseifung entstehende Acetyltrimethylencarbonsäure.

Letztere zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und ölförmige Produkte, die wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten.

Ich habe jetzt diese Acetyltrimethylencarbonsäure in grösserer Menge dargestellt und eines ihrer Zersetzungsprodukte, das Acetyltrimethylen, rein erhalten.

Die Säure wurde zunächst in Portionen von 5g in einem Oelbade längere Zeit auf 200° erhitzt, wobei unter reichlicher Kohlensäureentwicklung eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit überdestillirte, während in der Retorte eine beträchtliche Quantität eines dunkel gefärbten, dicken Oeles zurückblieb.

Das Destillat wurde dann in einem Fraktionskolben, mit einem sehr langen Halse, sehr langsam und vorsichtig fraktionirt, wobei etwa ein Drittel zwischen 100—125° überging.

Nach mehrmaligem, sehr vorsichtigem Fraktioniren wurde schliesslich ein farbloses Oel gewonnen, welches constant bei 112—113° destillirte und bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei die folgenden Zahlen lieferte.

	Ber. für $CH_3 \cdots CO \cdots CH\langle^{CH_2}_{CH_2}$	Gefunden
C	71.42	71.15 pCt.
H	9.52	9.64 »
O	19.05	19.24 »

Es hatte sich also Acetyltrimethylen gebildet nach der folgenden Gleichung:

$$CH_3 \cdots CO \cdots \overset{CH_2 \cdots CH_2}{C} \cdots COOH = CH_3 \cdots CO . \overset{CH_2 \cdots CH_2}{CH} + CO_2$$

Dasselbe bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel von angenehmem an Acetyltetramethylen erinnernden Geruch, welches bei 112 bis 113° (bei 720 mm) siedet.

Wie das Acetyltetramethylen scheint es sich sehr leicht zu polymerisiren, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren, unter Bildung von hochsiedenden Oelen, die noch nicht näher untersucht sind.

Mit Hydroxylamin behandelt entsteht eine kleine Quantität eines in Nadeln krystallisirenden Hydroxylaminderivates, das meiste wird aber dabei polymerisirt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoyltrimethylen.

Da es nicht gelang, das durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetyltrimethylen entstandene Acetyltrimethylenoxim zu isoliren, wurden ähnliche Versuche mit Benzoyltrimethylen angestellt.

Reines Benzoyltrimethylen wurde mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung und etwas Alkohol gemischt und einige Tage stehen gelassen. Beim Extrahiren mit Aether bekam man ein farb

loses Oel, welches bei längerem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Um etwas beigemengtes Oel zu entfernen, wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich zwei Mal aus Aether umkrystallisirt.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen, die mit der Formel des Benzoyltrimethylenoxims übereinstimmen:

	Berechnet für $C_6H_5 \cdots CNOH \cdots CH\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$	Gefunden
C	74.53	74.31 pCt.
H	6.84	7.01 »
N	8.69	8.61 »
O	9.83	10.07 »

Benzoyltrimethylenoxim ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Ligroïn.

Aus heissem Ligroïn (Siedepunkt 50—70°) krystallisirt es beim Abkühlen in eigenthümlichen gestreiften Blättchen, die bei 86—87° schmelzen.

Beim Aufbewahren werden die Krystalle gelblich gefärbt und scheinen sich mit der Zeit vollständig zu zersetzen.

Ganz anders verhält sich das Benzoyltrimethylen beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren.

Wird ein Gemisch von 4 g Benzoyltrimethylen, 1.5 g salzsaures Hydroxylamin, 30 g Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr 6 Stunden auf 130—140° erhitzt, so färbt sich die Masse nach und nach dunkel, bis die Röhre schliesslich fast schwarz aussieht.

Das Produkt besteht aus einer intensiv dunkel gefärbten Flüssigkeit, die das salzsaure Salz einer Basis enthält. Mischt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit mit vielem Alkohol, so bekommt man eine sehr schöne blauviolette Flüssigkeit, die eine ausgezeichnete rothe Fluorescenz zeigt.

Verschiedene Versuche, diesen Farbstoff zu isoliren, sind bis jetzt erfolglos geblieben, da er noch nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Versetzt man die blaue Lösung in Alkohol mit einer verdünnten Sodalösung, so entsteht eine rothbraune Lösung der freien Basis.

Letztere bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols als chocoladenfarbige, amorphe Masse zurück, welche noch nicht im krystallinischen Zustand erhalten worden ist.

Wendet man auf 4 g Benzoyltrimethylen, statt 1.5 g, 4 g salzsaures Hydroxylamin an, so besteht das Produkt aus den salzsauren Salzen zweier Basen, die sich dadurch trennen lassen, dass die eine ziemlich leicht, die andere aber fast unlöslich in Aether ist.

Ich hoffe später weiter über diese Körper berichten zu können.

Acetylmethyltrimethylencarbonsäureäther.

Es schien zunächst von Interesse, zu untersuchen, ob diese Bildungsweise von Trimethylenderivaten eine allgemeine oder nur auf die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigäther u. s. w. beschränkt ist. Es wurde daher als weiteres Beispiel die Einwirkung von Propylenbromid auf Acetessigäther studirt.

Zu einer Lösung von 4.6 g Natrium in absolutem Alkokol wurden 26 g Acetessigäther und 40 g Propylenbromid zugegeben und das Gemisch 2 Tage auf 100° in geschlossenen Gefässen erhitzt, wobei es gewöhnlich neutral wird.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurden nochmals 4.6 g Natrium in absolutem Alkohol zugegeben und das Gemisch wieder 2 Tage auf 100° erhitzt.

Die Produkte mehrerer Operationen wurden dann mit Wasser verdünnt und mit Aether mehrmals extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein dunkel gefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Unter 200° ging viel unverändertes Propylenbromid über, zwischen 200—225° etwa 20 g, während ein beträchtlicher Rückstand zurückblieb. Nach oft wiederholtem Fraktioniren der bei 200—225° siedenden Fraktion bekam man schliesslich ein Oel, welches constant bei 210—215° überging und folgendes Resultat bei der Analyse gab:

	Berechnet für $CH_3-CH(\cdot)-CH_2$ / $CH_3-CO-C(\cdot)-COOC_2H_5$	Gefunden
C	63.53	63.55 pCt.
H	8.24	8.42 »
O	28.03	28.03 »

Es war also in der That Acetylmethyltrimethylencarbonsäureäther gebildet.

Derselbe bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 210—215° (bei 720 mm) siedet.

Dieser Aether ist mit dem aus Trimethylenbromid und Acetessigäther erhaltenen Acetyltetramethylencarbonsäureäther, welcher bei 225° siedet, isomer. Um die Acetylmethyltrimethylencarbonsäure zu er-

halten, wurde der reine Aether mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne eingedampft.

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether bekam man die Säure als fast farbloses Oel, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure in vacuo folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Berechnet für $CH_3 \cdots CH \cdots CH_2$ / $CH_3 \cdots CO \cdots C \cdots COOH$	Gefunden
C	59.15	58.66 pCt.
H	7.05	7.52 »
O	33.80	33.82 »

Es war also Acetylmethyltrimethylencarbonsäure. Dieselbe bildet ein sehr dickes, fast farbloses Oel, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure in vacuo nicht erstarrte. Sie zeigt gegen Alkalien dieselbe merkwürdige Beständigkeit, wie die Carbonsäuren des Acetyl- und Benzoyltri- und -tetramethylens. Dagegen wird sie beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht zersetzt unter Abspaltung von Kohlensäure. Für sich erhitzt gibt sie Kohlensäure ab und es destillirt ein leicht flüchtiges, stark nach Acetyltrimethylen riechendes Oel über, welches wahrscheinlich Acetylmethyltrimethylen ist. Leider konnte dasselbe wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Um sicher zu sein, dass die Acetylmethyltrimethylencarbonsäure wirklich vorlag, wurde dieselbe in verdünntem Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit so lange über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, bis sie neutral reagirte. Durch Fällen mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als weisses, amorphes Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurden folgende Zahlen bei der Analyse erhalten:

	Ber. für $C_7H_9O_3Ag$	Gefunden
Ag	43.38	43.02 pCt.

Schliesslich sage ich Hrn. C. Bernhart, der mich bei dieser Arbeit auf das Eifrigste unterstützt hat, besten Dank.

350. B. Rathke: Entgegnung an Hrn. Potilitzin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

In dem so eben erschienenen Hefte dieser Berichte S. 1315 rügt Hr. Potilitzin, dass ich in meiner vom November 1880 datirten Abhandlung »Ueber die Principien der Thermochemie«[1]) ein im Februar desselben Jahres von ihm in russischer Sprache veröffentlichtes Werk, sowie seine in den vorangehenden Jahren publicirten Experimentaluntersuchungen nicht erwähnt habe und fährt fort: »Es wurden also die Resultate über die Bedeutung des Arbeitsmaximums, zu welchen Rathke 1881 gelangte, von mir schon einige Jahre früher gefunden und durch Versuche gestützt. Ein Jahr (1/2 Jahr) früher wurde auch meine Kritik der Theorie von Berthelot und seiner Beweise publicirt.« Ich sehe mich genöthigt, hierauf Folgendes zu erwidern:

Die Vermuthung Hrn. Potilitzin's, »dass seine Arbeiten mir ganz unbekannt geblieben seien«, ist unzutreffend. Ich habe dieselben stets mit Interesse verfolgt. Aber freilich nur, soweit sie in die deutschen und französischen Zeitschriften übergegangen sind, und ich muss in meinem Namen und in dem der deutschen Fachgenossen die Forderung zurückweisen, dass wir verpflichtet sein sollen, russische Werke in der Ursprache zu lesen. Es konnte sich also für mich wesentlich nur um die Correspondenzen handeln, die in diesen Berichten enthalten sind, und zwar nur bis zu dem Zeitpunkt meiner Veröffentlichung. Dadurch sind alle die von Hrn. Potilitzin mir vorgerückten Arbeiten bereits ausgeschlossen, mit einziger Ausnahme derer über die gegenseitige Verdrängung der Halogene; alles Uebrige gehört einer späteren Zeit an.

Die Beobachtung nun, dass z. B. im Chlorsilber ein Theil des Chlor durch Brom verdrängt werden kann (unter negativer Wärmetönung, also entgegen dem »Princip der grössten Arbeit«) brachte, so bemerkenswerth sie ist, doch principiell nichts Neues, weil sie zunächst nur unter Wärmezuführung, bei einer Temperatur von einigen hundert Graden ausgeführt wurde. Sie stellt sich vollkommen an die Seite z. B. der Reduktion des Bleioxyd's durch Kohle, oder der Kohlensäure durch Kohle, welche ebenfalls unter starkem Wärmeverbrauch vor sich gehen. Man suchte sich in derartigen Fällen zu helfen durch die Behauptung, dass hier die erforderliche Energie von aussen zugeführt werde. Dass damit nichts gewonnen werde, habe ich eben zu zeigen versucht.

Nun hatte ich nach der ganzen Fassung meiner Abhandlung, welche nichts weniger als eine umfassende Zusammenstellung experimentellen

[1]) Abhandlung der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle (Halle, M. Niemeyer, 1881).

Materials sein sollte, keinen Grund, die einzelnen Forscher, welchen wir solches verdanken, namhaft zu machen; es ist das überhaupt nicht geschehen. Der Zweck, den ich verfolgte, wird durch folgenden Satz (S. 14) hinreichend gekennzeichnet: »Unsere Betrachtungen haben zu dem Schlusse geführt, dass für das »Princip der grössten Arbeit«, zu welchen Einschränkungen wir uns auch entschliessen mögen, dennoch keine Formel gefunden werden kann, deren Allgemeingültigkeit a priori evident oder auch nur wahrscheinlich wäre. Nachdem wir uns so von vorgefassten Meinungen befreit haben, gehen wir an die unbefangene Prüfung einer Anzahl von besonders wichtigen Erscheinungen und sehen zu, ob es möglich ist, das Princip auf der Basis speciellerer Erfahrungen zu reconstruiren.« Welche einzelnen Erscheinungen ich als geeignetes Objekt der Betrachtung heranziehen wollte, musste mir überlassen bleiben. Und ferner: »Die ganze Frage . . . nach der absoluten Giltigkeit des Princips spitzt sich zu der Frage zu: Kommen chemische Processe vor, welche unmittelbar zu einer Abkühlung führen?« — Letztere Frage wurde meistens verneint und Berthelot's Bemühungen waren hauptsächlich darauf gerichtet, solche vielfach beobachtete Abkühlungen durch sekundäre Processe zu erklären. Die erste, kurze Bemerkung des Hrn. Potilitzin über diese Frage findet sich in einer Correspondenz vom 6. December 1880; meine Abhandlung befand sich damals unter der Presse.

Nicht entfernt konnte es mir aber in den Sinn kommen, dass es meine Entdeckung sei oder dass es Hr. Potilitzin als die seinige in Anspruch nehmen möchte, bemerkt zu haben, dass sich Abweichungen von dem »Princip der grössten Arbeit« finden, denn diese waren längst offenkundig. Nur darum konnte es sich handeln, zu untersuchen, in wie weit die für solche aufgestellten Erklärungsversuche stichhaltig seien und ob durch bestimmt formulirte Einschränkungen ein Rest des Princips sich retten lasse. Dieses habe ich versucht.[1]) In wie weit in Hrn. Potilitzin's russischem Werk ein Gleiches geschehen ist, entzieht sich meiner Beurtheilung. Soweit seine theoretischen Auseinandersetzungen mir bekannt geworden sind, enthielten sie nichts wesentlich Neues, und erst die in dem letzten Heft der Berichte enthaltene Mittheilung tritt den Fragen näher, welche von mir und inzwischen auch von Anderen erörtert worden sind.

Noch eine Bemerkung sei hier erlaubt. Hr. Potilitzin legt besonderen Werth auf die von ihm gefundene Regel, dass bei Behand-

[1]) Ich will nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass ich einzelne Dinge heute anders auffasse, als damals geschehen ist.

lung verschiedener Chlormetalle mit Brom die Procente verdrängten Chlors innerhalb einer »natürlichen Gruppe« von Elementen proportional seien dem Atomgewicht des Metalls. Die mitgetheilten Zahlen stimmen dazu ziemlich gut; gleichwohl kann ich die Befürchtung nicht unterdrücken, dass das ein Zufall sei. Wir finden in derselben Gruppe das Quecksilberchlorid, welches bei der angewendeten Temperatur von 400° schmelzen und zum Theil Dampfform annehmen musste, daher in allen seinen Molekülen dem Brom ausgesetzt war, neben dem Chlorbaryum, das doch nur mechanisch zerkleinert werden konnte, nicht schmolz, und von dem daher schwer zu glauben ist, dass das Brom binnen 2 Stunden bis zu seinen innersten Theilchen vordringen konnte. Ebenso wenig scheinen mir Chlorsilber und Chlornatrium vergleichbar. Nach jener Regel ist der Quotient aus dem Atomgewicht und den Verdrängungsprocenten in jeder Gruppe eine Constante; der Vergleich verschiedener Gruppen aber ergiebt Hrn. Potilitzin, dass diese Quotienten proportional sind dem Quadrat der Valenz, also z. B. für Kalium, Baryum, Wismuth sind $= a \,.\, 1^2$, $a \,.\, 2^2$, $a \,.\, 3^2$. — Es ist wirklich zu befürchten, dass an die Periodicität der Elemente sich allmählich ein gewisser naturwissenschaftlicher Mysticismus anheftet, dass die Atomgewichtstafel zu einer Art von Cabbala wird, welche ganz unverständliche numerische Beziehungen zwischen allen Eigenschaften der Körper erschliesst und in alle Winkel ein Licht wirft, welches selbst dunkler ist, als das frühere Dunkel.

Marburg, den 12. Juni 1884.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juni 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 11.

Referate.

Physiologische Chemie.

Analytische Chemie.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 23. Juni 1884.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Robert Dorsch, Leipzig;
Nahemi Fraenkel, Heidelberg;
Dr. Alex. Danilewsky, Genf;
Ernst Wülfing, Heidelberg;
Nicolai Hess, Riga;
Evan Gunter, Krümmel;
Carl von Regel, } Strassburg.
Theodor Elkan, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Max Lassberg, Waldemarstr. 59, Berlin (durch S. Gabriel und W. Gebhardt);
Dr. R. Kayser, Gewerbemuseum, Nürnberg (durch Ferd. Tiemann und A. Hilger);
Gustav Niederist, Assist. Univers.-Labor., Wien IX, Wasagasse 9 (durch E. v. Sommaruga und H. Wichelhaus);
Wilh. Löw, Hessstr. 39 III, München (durch W. Koenigs und H. v. Pechmann);
Georg Walz, untere Neckarstr. 9, } Heidelberg { (durch H. Rehberg und A. F. Hollemann);
R. Theuer, Academiestr. 2, }
Dr. Max Landau, Adr. James Landau in Lodź [russisch Polen] }
Hugo Münzer, } stud. chem. a. d. Univers.-Labor. Breslau
Salo Gabriel, } (durch Th. Poleck und V. v. Richter);

Joseph Langer, Chem. Labor. d. Polytechn. Zürich (durch V. Meyer und H. Kreis);
Anton Roder, Labor. d. techn. Hochschule München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);
Dr. R. Hoch, Dr. Carlo Mylius, N. Dobreff, H. Oelsnitz, Chemie-Schule, Genf (durch C. Graebe und G. Kircher).
A. Spiess, stud. phil., Univers.-Labor. Zürich (durch V. Merz und H. Abeljanz).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Vol. II. No. 6. Torino 1884.
26. Neues Handwörterbuch der Chemie: bearbeitet und redigirt von H. v. Fehling und Carl Hell. Band IV, Lfrg. 7. Braunschweig.
409. Dittmar, W. Report on the composition of Ocean-water. London 1884.
483. Warden, C. J. H. and L. A. Waddell. The non-bacillar nature of abrus-poison with observations on its chemical and physiological properties. Calcutta 1884.
1651. Luckenbach, Gustav. Beitrag zur Kenntniss der Imidoäther und Amidine. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1884.
1652. Perl, Jacques. Ueber einige Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren des Toluols. Inaug.-Diss. [Greifswald] Berlin 1884.
1653. Bakhuis Roozeboom, H. W. Recherches sur quelques hydrates de gaz. Sep.-Abdr.
1654. Schmidt, Carl. Der Weizen- und Zuckerrüben-Culturboden des Gutes Ssorokotjagi. Sep.-Abdr.
1655. Thate, Alexander. Ueber die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Orthonitrophenoxylsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1884.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

351. Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLV; vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Untersuchungen von Ferd. Tiemann und K. Piest[1]), Ferd. Tiemann und R. Stephan[2]) und Ferd. Tiemann[3]) ist dargethan worden, dass die bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehyde und Ketone entstehenden Oxynitrile ihr Hydroxyl mit bemerkenswerther Leichtigkeit gegen den Anilinrest: NHC_6H_5, austauschen und dass die so gebildeten Anilidonitrile ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Bereitung von im Ammoniakrest phenylirten Amidosäuren und Abkömmlingen derselben sind.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich es unternommen, die Reactionen zu studiren, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen stattfinden, und die Producte dieser Reactionen näher zu charakterisiren. Ich habe zunächst mit den Cyanhydrinen des Benzaldehyds, Acetaldehyds und Acetons Versuche angestellt und dabei die nachstehend verzeichneten Resultate erhalten.

Reaction von Phenylhydrazin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril).

Benzaldehydcyanhydrin, dargestellt durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf in Aether gelösten Benzaldehyd und Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur, wurde mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Es trat sofort Wärmeentwickelung ein und bald begann eine Ausscheidung von Krystallen. Die Lösung roch stark nach Blausäure und die abgesaugten Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als das bereits von E. Fischer[4]) dargestellte, bei 152.5° schmelzende Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5CH = N_2HC_6H_5$. Dieselbe Verbindung wurde erhalten, wenn man die Lösung sogleich in

[1]) Diese Berichte XV, 2028.
[2]) Diese Berichte XV, 2034.
[3]) Diese Berichte XV, 2039.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

einer Selterwasserflasche mehrere Stunden im Wasserbade digerirte. Das Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) wird mithin unter den angeführten Bedingungen durch Phenylhydrazin unter Abspaltung nicht nur von Wasser, sondern auch von Blausäure zersetzt. Darauf versuchte ich, durch Zusatz von starker (50procentiger) Blausäure zu der ätherischen Lösung des fertig gebildeten Benzylidenphenylhydrazins ein Additionsproduct zu erhalten, jedoch immer mit negativem Erfolge. Bei dem zuletzt beschriebenen Versuche trat eine theilweise Verkohlung der Substanz ein, doch konnte selbst nicht die geringste Spur einer neuen Verbindung nachgewiesen werden.

Endlich wurde noch ein Versuch gemacht, um zu der von dem erwarteten Nitril sich ableitenden Phenyl-phenylhydrazidoessigsäure, $\begin{array}{l} C_6H_5 . CHCO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \vdots \\ C_6H_5 . N_2H_2 \end{array}$, zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde eine alkoholische Lösung von Phenylchloressigsäure ($C_6H_5CHClCO_2H$) mit Phenylhydrazin in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Ich wandte auf ein Molekül Phenylchloressigsäure zwei Moleküle Phenylhydrazin an. Das zweite Molekül dieser Base sollte zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure dienen. Nach etwa halb- bis einstündigem Digeriren fand eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin statt. Die davon abgesaugte und eingedampfte Lösung hinterliess eine roth gefärbte Masse, welche sich in absolutem Alkohol löste und nach dem Entfärben mit Thierkohle in glänzenden Blättchen auskrystallisirte. Eigenthümlicher Weise war auch diese Substanz, wie sich aus ihrem Schmelzpunkt, ihrer Spaltbarkeit in Benzaldehyd und Phenylhydrazin beim Kochen mit Säuren, sowie endlich durch die Analyse ergab, nichts anderes als Benzylidenphenylhydrazin. Die Verbrennung ergab folgende auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2$ stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{13}	156	79.59	78.88	—	pCt.
H_{12}	12	6.12	6.44	—	»
N_2	28	14.29	—	14.72	»
	196	100.00			

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CHClCO_2H + 2C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H_3 . HCl + HCO_2H + C_6H_5CH = N_2HC_6H_5.$$

Die stete Bildung von Benzylidenphenylhydrazin bei den angeführten Versuchen ist um so bemerkenswerther, als die Reaction des Phenylhydrazins auf die Cyanhydrine von Acetaldehyd und Aceton in durchaus anderem Sinne verläuft.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetaldehydcyanhydrin (α-Milchsäurenitril).

α-Phenylhydrazidopropionitril, $\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CN \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \vdots \\ \quad\quad\quad\quad\quad N_2H_2C_6H_5. \end{array}$

Acetaldehydcyanhydrin, dargestellt durch 4—5stündige Digestion von 45—50procentiger Blausäure mit der äquivalenten Menge Acetaldehyd im Wasserbade, wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Es wird dabei eine homogene, klare Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich nach vierstündigem Digeriren in einer Selterwasserflasche bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur ein trübes, rothes Oel und eine wässerige Schicht abscheidet. Das erstere wird in wenig Aether aufgenommen und die ätherische Schicht von der wässerigen getrennt. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man durch Verdunsten des Aethers harte, röthlich gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn entfärbt werden. Die Analyse der so dargestellten Verbindung stimmt auf die Formel $C_9H_{11}N_3$.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_9	108	67.08	66.83	—	pCt.
H_{11}	11	6.83	7.09	—	»
N_3	42	26.09	—	26.51	»
	161	100.00			

Die Verbindung ist somit das Nitril der α-Phenylhydrazidopropionsäure: $\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CN \\ \quad\quad\quad\quad\quad \vdots \\ \quad\quad\quad N_2H_2C_6H_5 \end{array}$. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande bei 58°, löst sich äusserst leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn und ist fast unlöslich in Wasser. Von Säuren wird sie aufgenommen und aus ihren sauren Lösungen durch Alkalien unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird Blausäure abgeschieden und Aethylidenphenylhydrazin gebildet. Dieses zerlegt sich bei fortgesetzter Einwirkung von Mineralsäuren weiter in Acetaldehyd und Phenylhydrazin. Die Substanz wird durch concentrirte Schwefelsäure unter Abscheidung einer kohligen Masse und Blausäureentwickelung zersetzt, wirkt aber auf Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen unter Abscheidung von Kupferoxydul ein.

α-Phenylhydrazidopropionamid, $\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CONH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \vdots \\ \quad\quad\quad N_2H_2C_6H_5 \end{array}$.

Zur Ueberführung des Nitrils in das entsprechende Amid wird das erstere mit rauchender Salzsäure übergossen, in welcher es sich allmählich löst. Nach mehrtägigem Stehen kann in der mit Natron-

lauge übersättigten und darauf erhitzten Lösung Blausäure nicht mehr nachgewiesen werden. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak scheidet sich ein braunes, bald erstarrendes Oel ab. Die fest gewordene Masse wird auf einem Filter gesammelt und das Filtrat eingedampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol bleibt Salmiak ungelöst. Die behufs vollständiger Ausfällung des Salmiaks mit einer hinreichenden Menge Aether versetzte, vom Salmiak abfiltrirte, alkoholische Flüssigkeit dampft man zur Trockne, wodurch weitere Mengen des Reactionsproductes erhalten werden. Man löst dieselben zusammen mit der bei der Neutralisation ausgeschiedenen Masse in Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man eine Substanz in harten, weissen Krystallen, welche bei der Analyse mit der Formel des

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CONH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \vdots \\ \quad\quad\quad N_2H_2C_6H_5 \end{array}$$

α-Phenylhydrazidopropionamids: übereinstimmende Zahlen gegeben hat.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_9	108	60.34	60.26	—	pCt.
H_{13}	13	7.26	7.50	—	»
N_3	42	23.46	—	23.70	»
O	16	8.94	—	—	
	179	100.00			

Die Substanz schmilzt bei 124°, ist schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform, etwas leichter in Aether, leicht in Alkohol und heissem Wasser. Mit Säuren bildet sie lösliche Salze, welche Fehling'sche Lösung beim Erhitzen reduciren.

α-Phenylhydrazidopropionsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2H \\ \quad\quad\quad\;\; \vdots \\ \quad\quad\quad N_2H_2C_6H_5 \end{array}$$

Längere Zeit mit Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, geht das α-Phenylhydrazidopropionamid allmählich unter Ammoniakentwickelung in Lösung. Wenn man die erhaltene alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so fällt die gebildete α-Phenylhydrazidopropionsäure als gelbe Krystallmasse aus, welche sich beim Trocknen dunkel färbt und endlich vollständig verharzt. Um sie in reinem Zustande zu gewinnen, führt man sie durch Kochen mit gefälltem Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz über. Aus der durch Thierkohle entfärbten, wässerigen Lösung desselben wird die Säure durch Salzsäure in Krystallen gefällt, welche in Berührung mit der Luft nicht mehr verändert werden. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gewinnt man

den Körper in glänzenden, weissen Nadeln. Die bei der Analyse der Substanz erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2H \\ \vdots \\ C_6H_5N_2H_2 \end{array}$$

verlangten Werthen überein.

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C_9	108	60.00	60.10	—	pCt.
H_{12}	12	6.67	6.81	—	»
N_2	28	15.55	—	15.93	»
O_2	32	17.78	—	—	»
	180	100.00			

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 187°, sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. In Wasser löst sie sich beim Erhitzen, die Lösung röthet blaues Lackmuspapier. Salzsäure nimmt die Verbindung beim Kochen auf. Aus der mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Lösung der Säure fällt Bariumchlorid ein weisses, krystallinisches Salz. Das Calciumsalz scheidet sich nach längerem Stehen in Flocken ab, das Zinksalz krystallisirt in Nadeln aus.

α-Phenylhydrazidopropionsäureäthyläther, $\begin{array}{c} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2C_2H_5 \\ \vdots \\ N_2H_2C_6H_5 \end{array}$.

Um den Aethyläther der α-Phenylhydrazidopropionsäure zu erhalten, habe ich versucht, das Nitril derselben durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung von äquivalenten Mengen Nitrils und absoluten Alkohols zu verseifen. Nach der von A. Pinner und Fr. Klein[1]) entdeckten Reaction sollte sich hierbei zunächst ein Imidoäther bilden und dieser durch Wasser in den Säureäther überzuführen sein. Man gelangt jedoch in dem vorliegenden Falle auf dem soeben erwähnten Wege nicht zum Ziele, weil bei dem Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von α-Phenylhydrazidopropionitril alsbald das salzsaure Salz desselben ausfällt und dadurch der weiteren Einwirkung von Salzsäure und Alkohol entzogen wird. Der Aethyläther der α-Phenylhydrazidopropionsäure lässt sich jedoch leicht nach dem von R. Otto und H. Beckurts[2]) empfohlenen Verfahren aus dem obigen Nitril gewinnen. Wenn man eine Auflösung des α-Phenylhydrazidopropionitrils in überschüssigem, absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger

[1]) Diese Berichte X, 1889 und XVI, 352.
[2]) Diese Berichte IX, 1590.

Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und getrocknet; sie bestehen aus dem salzsauren Salz einer basischen Verbindung, welche aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Ammoniak als Oel gefällt wird. Dasselbe erstarrt allmählich über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume. Die abgepresste Krystallmasse wird von Alkohol leicht aufgenommen. Wasser fällt aus dieser Lösung weisse, wollige Krystallnadeln, welche sich bei der Analyse als chemisch rein erwiesen und mit der Formel des Aethyläthers der α-Phenylhydrazidopropionsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad \vdots \\ \quad C_6H_5N_2H_2 \end{array}$$

, übereinstimmende Werthe lieferten.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{11}	132	63.46	63.31	—	pCt.
H_{16}	16	7.69	7.56	—	»
N_2	28	13.46	—	13.70	»
O_2	32	15.39	—	—	»
	208	100.00			

Der Aether schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroïn, etwas schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Wasser. Er reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen. Durch Kochen mit Natronlauge wird er verseift unter Bildung von α-Phenylhydrazidopropionsäure. Mit Salzsäure bildet der Aether ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung und Waschen mit Aether, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, erhält man das Salz in reinem Zustande als weisses Pulver. Die Analyse ergab 1 Molekül Säure auf 1 Molekül des Aethers.

	Berechnet	Gefunden
HCl	14.93	14.85 pCt.

Um zu entscheiden, ob die α-Phenylhydrazidopropionsäure und ihre Derivate als symmetrische oder unsymmetrische secundäre Hydrazine aufzufassen sind, wurde sowohl das Amid, als auch der Säureäther in salzsaurer Lösung mit Zinn gekocht. Nach Analogie der Reduction des Phenylhydrazins musste hierbei eine Spaltung zwischen den zwei Stickstoffatomen des Hydrazinrestes eintreten, und der Propionsäurerest, $\begin{array}{l} CH_3CHCO_2H \\ \quad\ \vdots \end{array}$, entweder mit dem Anilinrest: NHC_6H_5, oder dem Ammoniakrest: NH_2, in Verbindung bleiben. In beiden Fällen habe ich eine Sprengung des Phenylhydrazinrestes constatiren können, und sowohl aus dem Amid, indem dasselbe gleichzeitig in die entsprechende Säure übergeht, als aus dem Aether, der zugleich verseift wird, als Endproduct der Reaction α-Anilidopropionsäure

erhalten, welche in Schmelzpunkt (162°) und sonstigen Eigenschaften vollständig mit der von F. Tiemann und R. Stephan[1]) untersuchten α-Anilidopropionsäure, $\begin{array}{l} CH_3CHCO_2H \\ \quad\;\; | \\ \quad NHC_6H_5 \end{array}$, übereinstimmte.

Als Zersetzungsproduct trat ausserdem in beiden Fällen nur Ammoniak auf. Es folgt aus dieser Umwandlung, dass der Propionsäurerest, $\begin{array}{l} CH_3CHCO_2H \\ \quad\;\; | \end{array}$, in der α-Phenylhydrazidopropionsäure mit demselben Stickstoffatom, wie die Phenylgruppe, verbunden ist. Die beschriebenen Verbindungen sind demnach als unsymmetrische Hydrazinderivate aufzufassen. Der α-Phenylhydrazidopropionsäure kommt also folgende Formel zu: $\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2H \\ \qquad\quad\;\; | \\ \quad C_6H_5N \cdots NH_2 \end{array}$.

Emil Fischer und Fr. Jourdan[2]) haben vor einiger Zeit durch Reduction der von ihnen dargestellten Phenylhydrazinbrenztraubensäure, $\begin{array}{l} CH_3CCO_2H \\ \quad\;\; \| \\ \quad N_2HC_6H_5 \end{array}$, mit Natriumamalgam eine α-Phenylhydrazidopropionsäure erhalten, welche bei 152—153° schmilzt und auch in den übrigen Eigenschaften erhebliche Abweichungen von der von mir untersuchten α-Phenylhydrazidopropionsäure zeigt. Voraussichtlich ist die von E. Fischer und Fr. Jourdan bereitete Verbindung ein nach der Formel $\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2H \\ C_6H_5 \cdots NH \cdots NH \end{array}$ zusammengesetzter, symmetrischer Abkömmling des Phenylhydrazins. Mit dieser Folgerung steht im Einklang, dass die oben genannten Forscher bei der Reduction der Phenylhydrazinbrenztraubensäure als Nebenproduct das Auftreten von Anilin beobachtet haben.

Vielleicht lässt sich in gleicher Weise eine bezüglich des Phenylhydrazins analog constituirte Phenyl-phenylhydrazidoessigsäure durch Reduction der von Elbers[3]) untersuchten Phenyl-phenylhydrazinglyoxylsäure, $\begin{array}{l} C_6H_5CCO_2H \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5N_2H \end{array}$, gewinnen. Ich habe die Versuche, zu welchen diese Vermuthung auffordert, nicht ausgeführt, um nicht in eine von anderer Seite unternommene Untersuchung einzugreifen.

[1]) Diese Berichte XV, 2034.
[2]) Diese Berichte XVI, 2241.
[3]) Diese Berichte XVII, 578.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetoncyanhydrin (α-Oxyisobuttersäurenitril).

α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CN \\ N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$.

Acetoncyanhydrin, dargestellt durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf mit Aether verdünntes Aceton, wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in einer Selterwasserflasche bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur etwa 4 Stunden lang erhitzt. Die ätherische Lösung färbte sich dabei roth und es bildete sich eine kleine Menge Wasser. Da bei der eintretenden Reaction immer nur ein Theil des angewandten Phenylhydrazins umgewandelt wurde, so war die entstehende Verbindung stets mit viel freiem Phenylhydrazin gemengt, welches die Krystallisation derselben verhinderte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen grossen Ueberschuss (etwa das dreifache der berechneten Menge) von Acetoncyanhydrin anzuwenden. Zur Trennung des Reactionsproductes von dennoch beigemengtem Phenylhydrazin schüttelt man die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure, wodurch das Phenylhydrazin als Hydrochlorat in Lösung geht, während die entstandene neue Verbindung hierdurch nicht verändert wird. Wenn man den Aether verdunstet, so erhält man schöne, harte, gelb bis roth gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn in weisse Nadeln verwandelt werden. Die Analyse ergab mit der Formel des α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CN \\ N_2H_2C_6H_5 \end{matrix},$$

übereinstimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{10}	120	68.57	68.45	—	pCt.
H_{13}	13	7.43	7.65	—	»
N_3	42	24.00	—	24.39	»
	175	100.00			

Der Schmelzpunkt des Nitrils liegt bei 70°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Ligroïn und unlöslich in Wasser. In starken Säuren löst es sich allmählich auf, beim Erhitzen spaltet es Blausäure ab, ebenso beim Kochen mit Natronlauge. Fehling'sche Lösung wird erst beim Erhitzen reducirt.

α-Phenylhydrazidoisobuttersäureesoanhydrid, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}$.

Behufs Verseifung wurde das Nitril mit rauchender Salzsäure angesetzt. Die Verbindung löst sich allmählich auf, aber selbst nach

vierzehntägigem Stehen der Lösung war das Nitril noch unverändert. Ebenso wenig gelang es mittelst der von Boessneck[1]) angewandten Methode, durch Lösen des Nitrils in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, eine Verseifung herbeizuführen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper bei vorsichtigem Zusetzen auf, während meist plötzliche Verkohlung und heftige Blausäureentwickelung eintritt, wenn man grössere Mengen des Nitrils auf einmal der Einwirkung der Schwefelsäure preisgiebt. In der Lösung findet in der Kälte Verseifung nicht statt. Wenn man die Flüssigkeit dagegen gelinde im Wasserbade erwärmt, so ist darin nach einigen Minuten durch Kochen einer Probe derselben mit Natronlauge u. s. w. keine Blausäurereaction mehr zu constatiren. Die Flüssigkeit wird stark mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand, welcher grosse Mengen von Ammoniumsulfat enthält, wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung eingedampft. Es hinterbleibt dabei eine rothgefärbte Masse, welche wiederholt in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt, in weissen Krystallen erhalten wird, deren Analyse auf die Formel eines inneren Anhydrids der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure: $\begin{matrix} CH_3 & & CO \\ & C & \\ CH_3 & & N_2HC_6H_5 \end{matrix}$, stimmende Zahlen ergab.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{10}	120	68.18	67.92	—	pCt.
H_{12}	12	6.82	6.96	—	»
N_2	28	15.91	—	16.33	»
O	16	9.09	—	—	»
	176	100.00			

Die Verbindung schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser, und reducirt Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen. Durch Säuren wird die Substanz leicht aufgenommen; aus der concentrirten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in Krystallen ab, welche sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser löslich sind und deren Analyse auf 1 Molekül der Base 1 Molekül Salzsäure ergeben hat.

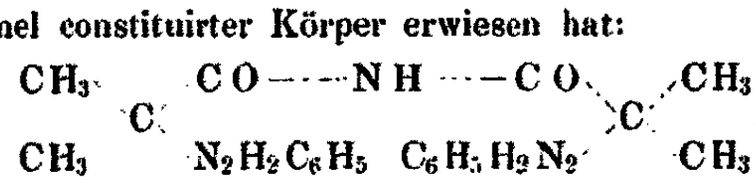
	Berechnet	Gefunden
HCl	17.18	17.10 pCt.

Wenn man die Substanz längere Zeit mit Natronlauge kocht, so löst sie sich allmählich. Es bildet sich dabei unzweifelhaft das Natronsalz der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure. Beim Neutralisiren

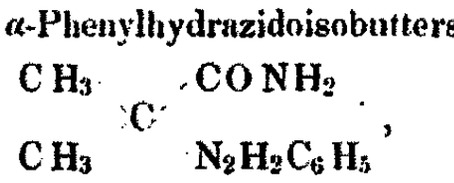
[1]) Diese Berichte XV, 3064.

jedoch zerfällt die freiwerdende Säure sogleich wieder in Wasser und ihr inneres Anhydrid, welches der Lösung durch Aether entzogen werden kann, während die alkalische Lösung nach dem Kochen nichts an Aether abgiebt.

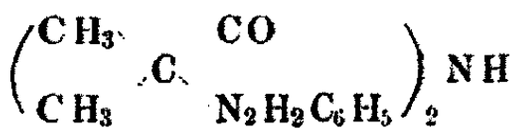
Wenn bei diesem Verseifungsverfahren sogleich nach dem Verschwinden der Blausäurereaction das Erwärmen der schwefelsauren Lösung eingestellt wird, so entsteht neben dem bei 175° schmelzenden Product noch ein anderer bei 117° schmelzender Körper, der jedoch wegen der geringen Menge, in der er sich bildet, nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Erhitzt man die Lösung nur wenige Minuten länger, so ist dieser Körper im Reactionsproduct nicht mehr nachzuweisen. Die bei 117° schmelzende Substanz stimmt in ihren Eigenschaften mit einem auf anderem Wege dargestellten Derivat des α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils überein, dessen Bildung weiter unten besprochen werden wird, und welches sich als ein nach folgender Formel constituirter Körper erwiesen hat:



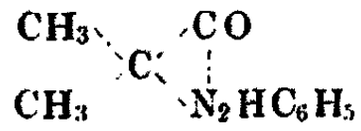
Bei der Reaction, welche zu den erwähnten Substanzen führt, sind verschiedene Phasen zu unterscheiden. Voraussichtlich entsteht zunächst das normale α-Phenylhydrazidoisobuttersäureamid:



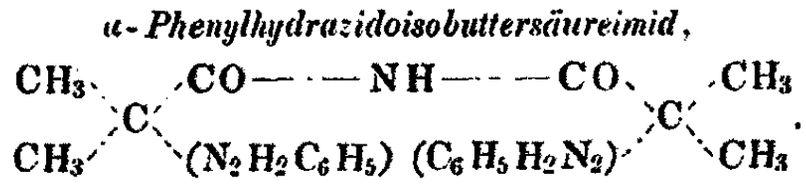
von dem sich unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure 2 Moleküle unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak zu dem Imid



vereinigen. Dieses zerfällt bei nochmaligem Austritt von 1 Molekül Ammoniak in 2 Moleküle des inneren Anhydrids der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure:



α-Phenylhydrazidoisobuttersäureimid,



Auch das Nitril der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure versuchte ich nach der Pinner'schen Methode zu verseifen; doch scheiterte auch hier der Versuch an der Unlöslichkeit des salzsauren Nitrils in Aether. Ich habe daher wie bei dem Nitril der α-Phenylhydrazidopropionsäure

Salzsäuregas auf eine Lösung von α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril in überschüssigem, absolutem Alkohol einwirken lassen. Wenn man die mit Salzsäuregas vollständig gesättigte Lösung alsbald eindampft, so beginnt nach einiger Zeit eine Salmiakausscheidung und in der Lösung ist auf dem mehrfach erwähnten Wege Blausäure nicht mehr nachzuweisen. Der abfiltrirte Salmiak wurde gewogen und es zeigte sich, dass sein Gewicht etwa einem Sechstel des in dem Nitril enthaltenen Stickstoffs entsprach. Zwei Moleküle des α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils enthalten sechs Atome Stickstoff. Die ausgeschiedene Salmiakmenge deutet daher darauf hin, dass aus zwei Molekülen des α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils ein Atom Stickstoff in der Form von Ammoniak abgespalten wird und macht es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der beschriebenen Reaction eine Verbindung mit fünf Atomen Stickstoff im Molekül entsteht. Wenn man die alkoholische, vom Salmiak abfiltrirte Lösung vollständig eindampft und das zurückbleibende salzsaure Salz mit Ammoniak zersetzt, so scheidet sich eine Base ab, welche sich durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn reinigen lässt. Diese Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des α-Phenylhydrazidoisobuttersäureimids übereinstimmen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_{20}	240	65.04	64.81	64.82	64.86	—	pCt.
H_{27}	27	7.32	8.44	7.67	7.41	—	»
N_5	70	18.97	—	—	—	19.30	»
O_2	32	8.67	—	—	—	—	»
	369	100.00					

Die Verbindung ist, wie oben erwähnt, mit dem bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril erhaltenen, bei 117° schmelzenden Körper identisch. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen. In Säuren ist die Substanz äusserst leicht löslich. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man das salzsaure Salz in weissen Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse gebracht wurden, wobei sich ein Gehalt von 3 Molekülen Salzsäure auf 1 Molekül der Base ergab.

	Berechnet	Gefunden
HCl	22.83	22.75 pCt.

Wenn man den Körper mit Natronlauge kocht, so löst er sich allmählich unter Ammoniakentwickelung auf, und der mit Salzsäure genau neutralisirten Lösung entzieht Aether eine Substanz, welche sich als identisch mit dem bereits beschriebenen inneren Anhydrid der

α-Phenylhydrazidoisobuttersäure erwies. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\left((CH_3)_2C\begin{matrix}CO\\ \\ N_2H_2C_6H_5\end{matrix}\right)_2NH = 2(CH_3)_2C\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Um nun auch von den Derivaten der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure festzustellen, ob dieselben *symmetrische* oder *unsymmetrische* Abkömmlinge des Phenylhydrazins sind, wurde das α-Phenylhydrazidoisobuttersäureimid etwa acht Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach beendigter Reaction konnte beim Neutralisiren mit Natronlauge in der Flüssigkeit wohl Ammoniak, aber nicht Anilin nachgewiesen werden, und nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde aus der sauren Lösung eine Substanz isolirt, welche durch den Schmelzpunkt von 184°, sowie durch ihre chemischen Reactionen als die von F. Tiemann[1]) untersuchte α-Anilidoisobuttersäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}C\begin{matrix}CO_2H\\ NHC_6H_5\end{matrix},$$

charakterisirt war. Die Constitution des inneren Anhydrids der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure ist demnach folgende:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}C\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ N\text{---}NH\end{matrix}.$$

352. E. Bornemann: Ueber die Étard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde und einige Abkömmlinge des Metatoluylaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVI: mitgetheilt in der Sitzung vom 12. Mai von Hrn. Tiemann.]

Um *Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe* in Aldehydgruppen umzuwandeln, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Man kann in einer derartigen Methylgruppe ein oder zwei Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen und entweder die nach der Formel $R.CH_2Cl$ zusammengesetzten Körper durch Kochen mit Bleinitratlösung[2]) oder die nach dem Typus des Benzalchlorides (Benzyliden-

[1]) Diese Berichte XV, 2039.

[2]) Lauth und Grimaux, Bulletin de la société chimique VII, 106.

chlorides) zusammengesetzten Verbindungen von der allgemeinen Formel $R.CHCl_2$ durch Digestion mit Kalkmilch unter Druck in Aldehyde [1]) überführen. Es ist bekannt, dass nach letzterem Verfahren zur Zeit grosse Quantitäten von Benzaldehyd aus Toluol dargestellt werden.

Wenn man, wie dies in wissenschaftlichen Laboratorien meist der Fall ist, in kleinerem Maassstabe zu arbeiten hat, so ist es nicht immer leicht, aus den Producten der Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Methylgruppen enthalten, die nach den allgemeinen Formeln: $R.CH_2Cl$ und $R.CHCl_2$ zusammengesetzten Verbindungen zu isoliren und mithin auf den soeben besprochenen Wegen von den erwähnten aromatischen Kohlenwasserstoffen aus zu Aldehyden zu gelangen. A. Étard [2]) hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, welches die Lösung dieser Aufgabe auch bei Inangriffnahme kleinerer Quantitäten von Kohlenwasserstoffen gestattet. A. Étard hat gezeigt, dass unter geeigneten Bedingungen die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit Chromylchlorid zu charakteristischen, nach den Formeln: $K^{*}).(CrO_2Cl_2)_2$, resp. $K^{*})$ minus $2H(CrO_2Cl)_2$ zusammengesetzten Verbindungen vereinigen, welche, wenn eine Methylgruppe oder mehrere oder endlich andere Kohlenwasserstoffreste in der Seitenkette zugegen sind, die den Kohlenwasserstoffrest CH_3 enthalten, sich mit Wasser nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 3[R.CH_3(CrO_2Cl_2)_2] + 3H_2O = 3R.COH + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O, \text{ resp.}$$

$$\text{II.}\quad 3[R.CH(CrO_2Cl)_2] + 3H_2O = 3R.COH + Cr_2Cl_6 + Cr_2(OH)_6 + 2CrO_3$$

zu Aldehyden umsetzen, während ketonartige Verbindungen entstehen, wenn direct am Kern oder in den Seitenketten Methylgruppen nicht vorhanden sind, und so z. B. die aus der Doppelverbindung von Benzol und Chromylchlorid unter Austritt von 2 Molekülen Salzsäure entstandene Substanz durch Wasser nach der Gleichung

$$3[C_6H_4(CrO_2Cl)_2] + 6H_2O = 3C_6H_4O_2 + Cr_2Cl_6 + 2Cr_2(OH)_6$$

zu Chinon umgewandelt wird.

Die Étard'sche Reaction ist allem Anscheine nach zur Darstellung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen von anderen Chemikern bislang nur wenig angewandt worden. E. Paternò und S. Scichilone behaupten [3]), bei der Anwendung dieser Reaction auf

---

[1]) Siehe auch die Arbeiten von Gerhardt, Comptes rendus IV, 721; Cahours, Ann. Chem. Pharm. Spl. 2, 253; Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 319 und Oppenheim, diese Berichte II, 213.

[2]) Annales de chemie et de physique 5me série, tome XXII, 218, 1881.

[*]) K gleich Kohlenwasserstoff.

[3]) Gazzetta chimica italiana 1881, XI, 53.

Cymol keine Aldehyde erhalten zu haben. A. Étard[1]) hält demgegenüber seine früher[2]) gemachten Angaben aufrecht.

Bei dem Interesse, welches die Étard'sche Reaction aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen beanspruchen darf, erscheint eine erneute Prüfung derselben besonders auf ihre Ausgiebigkeit wünschenswerth.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Tiemann, habe ich diese Prüfung ausgeführt und berichte im Folgenden über die Ergebnisse der von mir angestellten Versuche.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, dass Toluol und Chromylchlorid sich genau, wie dies Étard angiebt, zu der Doppelverbindung $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl_2)_2$ vereinigen, und dass bei dem Zersetzen dieser Doppelverbindung mit Wasser reichliche Mengen von Benzaldehyd entstehen. Immerhin ist aber die sorgfältigste Beobachtung einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaassregeln erforderlich, wenn die Ausbeuten befriedigend ausfallen sollen. Um etwas grössere Mengen von Metatoluylaldehyd zu erhalten, habe ich die Étard'sche Reaction zumal auf die Xylole ausgedehnt. Ich habe die Einzelnheiten des Étard'schen Verfahrens bei Beschreibung der Darstellung des Metatoluylaldehydes nochmals dargelegt und dabei die Bedingungen besonders hervorgehoben, deren Innehaltung nach den von mir gemachten Erfahrungen für das Gelingen des Processes unerlässlich sind.

Darstellung der Toluylaldehyde.

Nach Étard[3]) bildet sich bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf ein Gemisch der isomeren Xylole ein Niederschlag, welcher bei dem Zersetzen mit Wasser reinen Metatoluylaldehyd liefert. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen, sondern habe als Endproduct der Reaction stets ein Gemisch isomerer Toluylaldehyde erhalten, wenn ich von einem Gemisch isomerer Xylole ausging. Dieser Umstand hat mich veranlasst, Ortho-, Meta- und Paraxylol ein jedes für sich allein in reinem Zustande auf Chromylchlorid einwirken zu lassen. Ebenso wie Étard habe ich es für praktisch gefunden, mit Lösungen der Agentien in Schwefelkohlenstoff zu arbeiten.

Metatoluylaldehyd, $C_6H_4\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}HO$.

Diese Verbindung lässt sich unschwer in folgender Weise bereiten: 35 Th. reines Metaxylol, entprechend etwas mehr als 1 Mol., und 100 Th. Chromylchlorid, entsprechend 2 Mol., werden mit Schwefel-

---

[1]) Comptes rendus 1883, XCIII, 909.

[2]) loc. cit.

[3]) loc. cit.

kohlenstoff im Verhältniss von 15 : 100 verdünnt und die Chromylchloridlösung in Portionen von 10 bis 15 g der Xylollösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe des Chromylchlorids, und es lagert sich allmählich am Boden des Gefässes ein chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag, die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . (CrO_2Cl_2)_2$, ab. Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die 47° nicht überschreiten darf, wesshalb man, wenn nöthig, mit kaltem Wasser kühlen muss. Es ist durchaus nothwendig, im Anfange der Reaction nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rothe Farbe der Flüssigkeit einer chokoladenbraunen Nuancirung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Andernfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaction kann man, infolge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas grössere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in etwa 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nunmehr fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig trockengewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Kohlenstoffdisulfid. Um dasselbe auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schliessenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so circa 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulverig, von hellbrauner Farbe und äusserst hygroskopisch ist. Ein längeres Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbade ist nicht rathsam, da dieselbe dabei zuweilen unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt wird. Diese tritt unter Umständen so plötzlich und heftig ein, dass der Trockenkolben zersprengt wird.

Ich habe die Ursache dieser explosionsartigen Zersetzung nicht ermitteln können, welche ich des Oefteren bei in sorgfältigster Weise gewonnenen und getrockneten Niederschlägen beobachtet habe, und die um so merkwürdiger ist, als die betreffende Doppelverbindung in kleinen Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 180—200° erwärmt werden kann und erst über 200°, wie auch Étard[1]) dies angiebt,

[1]) Comptes rendus 1883, XCIII, 909.

unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure in eine beständigere, allerdings durch Wasser noch immer unschwer im Sinne der oben sub II angeführten Gleichung zerlegbare Verbindung übergeführt wird.

Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und dabei nach der sub I angeführten Gleichung in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure zersetzt. Da die letztere oxydirend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es nothwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destilliren im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Behufs Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitdoppelverbindung über. Zu dem Ende wird eine nicht alzu verdünnte ätherische Lösung des Aldehyds mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt. Man setzt nun eine grössere Menge Aether und genügend viel starken Alkohol hinzu, um das in dem Krystallbrei befindliche Wasser zu binden und die gelöste Bisulfitdoppelverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Krystallblättchen ab. welche durch Waschen mit Aether ohne jeglichen Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdestilliren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten, das bei 198—199° siedet, stechend nach bitteren Mandeln riecht und im Allgemeinen die von Gundelach[1]) und Étard[2]) angegebenen Eigenschaften besitzt. An der Luft besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes verwandelt sich der auf die angegebene Weise dargestellte Metatoluylaldehyd unter Absorption von Sauerstoff rasch in reine, bei 109—110° schmelzende Metatoluylsäure. Dieser Schmelzpunkt ist bislang nur bei der durch Sublimation völlig gereinigten Metatoluylsäure beobachtet worden.

Elementaranalyse des Metatoluylaldehydes:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.89 pCt.
H	6.66	6.86 »

Befriedigende Resultate werden, das glaube ich an dieser Stelle nochmals hervorheben zu sollen, nur bei genauer Beobachtung aller angeführten Vorsichtsmaassregeln erhalten. Dieser Umstand allein hat mich veranlasst, bei Beschreibung der Darstellung des Metatoluyl-

[1]) Bulletin de la société chimique 1867, XXVI, 44.

[2]) loc. cit.

aldehyds die Einzelnheiten des Étard'schen Verfahrens, sowie die nach meiner Erfahrung beste Methode zur Reinigung des Aldehydes mittelst Natriumbisulfit ausführlich darzulegen.

Orthotoluylaldehyd, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}HO$.

Nach Étard wirkt Chromylchlorid energischer auf Metaxylol als auf Orthoxylol ein. Ich habe in dieser Beziehung keinen Unterschied zwischen den beiden isomeren Xylolen beobachten können.

Das Orthoxylol verbindet sich unter den beschriebenen Bedingungen leicht mit Chromylchlorid zu der Doppelverbindung

$$C_6H_4\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3(CrO_2Cl_2)_2,$$

welche durch Wasser sehr energisch mit zischendem Geräusch zerlegt wird. Der genau ebenso wie der Metatoluylaldehyd dargestellte und gereinigte Orthotoluylaldehyd siedet bei 199—200° und riecht ebenfalls charakteristisch nach bitteren Mandeln. Schon an der Luft geht der reine Aldehyd ziemlich schnell in die bei 103° schmelzende Orthotoluylsäure über. Der so dargestellte Aldehyd zeigt demnach dieselben Eigenschaften, wie der von Raymann[1]) im Jahre 1877 aus dem Orthoxylylchlorid gewonnene Orthotoluylaldehyd.

Elementaranalyse des Orthotoluylaldehyds:

	Berechnet für C_8H_8O	Gefunden
C	80.00	79.79 pCt.
H	6.66	6.99 »

Paratoluylaldehyd, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C}HO$.

Auch das Paraxylol lässt sich mit Hülfe des Étard'schen Verfahrens leicht in Paratoluylaldehyd umwandeln. Der so dargestellte Paratoluylaldehyd siedet bei 204—205°, riecht pfefferartig und oxydirt sich im reinen Zustande an der Luft rasch zu der bei 180° schmelzenden Paratoluylsäure. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit denjenigen, welche Cannizzaro[2]) über den von ihm durch trockene Destillation von paratoluylsaurem und ameisensaurem Calcium erhaltenen Paratoluylaldehyd angiebt.

Elementaranalyse des Paratoluyladehyds:

	Berechnet für C_8H_8O	Gefunden
C	80.00	79.87 pCt.
H	6.66	6.96 »

[1]) Bulletin de la société chimique XXVII, 498.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 1882. 124, 245.

Bei Verarbeitung der isomeren Xylole habe ich im Durchschnitt 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute von den entsprechenden Aldehyden erhalten. Ein schnelles Arbeiten ist jedoch erforderlich, wenn diese Ausbeuten erreicht werden sollen. Die Bildung harziger Nebenproducte völlig zu vermeiden, ist mir niemals gelungen. Immerhin geht auch aus meinen Experimenten hervor, dass das Étard'sche Verfahren sich vorzüglich dazu eignet, zumal kleinere Mengen methylhaltiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde überzuführen.

Der Benzaldehyd gehört zu den best erforschten Verbindungen der organischen Chemie. Von seinen Homologen, den drei isomeren Toluylaldehyden, sind dagegen kaum Abkömmlinge bekannt. Ich habe, um zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen, eine Anzahl von Derivaten des Metatoluylaldehyds dargestellt, deren Beschreibung ich folgen lasse.

m-Xylidenphenylhydrazin, $C_6H_4\overset{1}{C}H_3(CH:\overset{3}{N}_2C_6H_5)$.

Diese Verbindung bildet sich unter starkem Erwärmen bei directem Zusammenbringen von 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd mit 1 Mol. Phenylhydrazin und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in derben, gelblich gefärbten, bei 91° schmelzenden Prismen erhalten, welche sich an der Luft röthlich färben, schwierig von Wasser, aber leicht von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Phenylhydrazin ist, wie E. Fischer [1]) gezeigt hat, ein sehr empfindliches Reagens auf die meisten Aldehyde. Auch aus sehr verdünnter Lösung von Metatoluylaldehyd wird durch dieses Reagens sofort oder nach wenigen Augenblicken ein gelblicher, flockiger Niederschlag gefällt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80.00	79.76 pCt.
H	6.67	7.04 »
N	13.33	13.49 »

m-Xylidenanilin, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3(CH:\overset{3}{N}C_6H_5)$

entsteht unter Austritt von Wasser und starker Wärmeentwickelung beim Vermischen gleicher Moleküle von *m*-Toluylaldehyd und Anilin. Die durch Trocknen über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreite Verbindung ist ein leichtflüssiges, angenehm aromatisch

[1]) Diese Berichte XVII, 576.

riechendes Oel, welches constant bei 313—314° C. siedet. Verdünnte Mineralsäuren und Oxalsäure spalten die Verbindung schon in der Kälte in *m*-Toluylaldehyd und Anilin, während verdünnte Essigsäure und Weinsäure ohne Einwirkung sind.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{13}N$	Gefunden
C	86.15	84.80 pCt.
H	6.67	6.74 »
N	7.18	7.04 »

m-Methylmandelsäurenitril, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.[CH(\overset{3}{O}H)CN]$

wird als ein fast farbloses, leichtflüssiges Oel erhalten, wenn man 1 Mol. gepulvertes Cyankalium mit einer ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge von *m*-Toluylaldehyd übergiesst, die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge Salzsäure hinzugefügt und den Aether verdunsten lässt.

Concentrirte Salzsäure löst das Nitril unter theilweiser Zersetung bei ungefähr 60—70°. Durch Neutralisiren mit Ammoniak wird aus der mit Wasser verdünnten Lösung eine kleine Menge einer weissen Substanz abgeschieden, welche unzweifelhaft das dem Nitril entsprechende Amid ist. Ich habe es in völlig reinem Zustande nicht gewinnen können und daher nicht analysirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das *m*-Methylmandelsäurenitril mit rother Farbe leicht auf; Wasser fällt aus dieser Auflösung eine gelbe, voluminöse Masse, welche durch alkoholische Kalilauge in eine Verbindung mit sauren Eigenschaften umgewandelt wird. Mandelsäurenitril verhält sich unter gleichen Bedingungen analog. Ich habe die Untersuchung der auf diese Weise darstellbaren Substanzen, welche voraussichtlich aus den zunächst gebildeten Amiden der *m*-Methylmandelsäure resp. Mandelsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden sind, nicht weiter verfolgt.

Das obige Nitril ist ohne Schwierigkeit in die correspondirende Säure umzuwandeln, wenn man in folgender Weise verfährt:

m-Methylmandelsäure, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.[CH(\overset{3}{O}H)COOH]$.

m-Methylmandelsäurenitril wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure auf 60—70° erwärmt. Man verdünnt mit heissem Wasser und kocht so lange, bis alles Nitril aufgelöst, resp. der daraus in kleiner Menge regenerirte Metatoluylaldehyd verharzt ist. Man lässt alsdann erkalten, filtrirt von entstandenen, harzigen Verunreinigungen ab und dampft ein, bis alle Salzsäure verjagt ist. Die gebildete *m*-Methylmandelsäure wird dem Rückstand durch Aether entzogen

und bleibt bei dem Verdunsten des Aethers als röthlich gefärbter, zähflüssiger Syrup zurück, welcher in diesem Zustande nur schwierig krystallinisch erstarrt. Behufs Reinigung führt man die *m*-Methylmandelsäure durch Kochen mit Bariumcarbonat in ihr Bariumsalz über. Die aus diesem Salz in Freiheit gesetzte und durch Ausschütteln mit Aether isolirte Säure wird zunächst als schwach gelblich gefärbter Syrup erhalten, welcher im luftverdünnten Raume rasch krystallisirt. Die durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigte Säure schiesst aus heissem Benzol in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen an, welche bei 84° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol und gar nicht in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65.06	64.84	46.77 pCt.
H	6.02	6.33	6.42 »

In einer wässrigen Lösung (1 : 50) des Ammoniumsalzes dieser Säure bringt Kupfersulfat einen hellblauen, krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag hervor. Ammoniak nimmt ihn mit lasurblauer Farbe auf; Bleiacetat erzeugt eine weisse, käsige Fällung; Zinksulfat scheidet ein weisses, krystallinisches Zinksalz aus; Silbernitrat giebt einen weissen, beim Auflösen in heissem Wasser sich rasch zersetzenden Niederschlag.

Das durch Kochen der *m*-Methylmandelsäure mit frisch gefälltem Bariumcarbonat sich bildende Bariumsalz krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen von blättrig krystallinischem Gefüge. Aus wässeriger Lösung wird es durch Alkohol und Aether gefällt.

Eine Bariumbestimmung in dem bei 100° C. getrockneten Salz ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $(C_9H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	29.33	29.13 pCt.

m-Toluylanilidoessigsäurenitril,

$$C_6H_4\overset{1}{C}H_3[CH(C_6\overset{3}{H}_5NH)CN].$$

Wenn man 1 Mol. von dem in Aether gelösten *m*-Toluylaldehydcyanhydrin mit 1 Mol. Anilin in einer verschlossenen Flasche 4—5 Stunden bei 100° digerirt, so erhält man durch Umkrystallisiren der nach Verdunsten des Aethers gewonnenen Krystallmasse aus verdünntem Alkohol das Anilidonitril in kleinen, zarten, farblosen, lebhaft glänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen. Dieselben sind in Wasser

unlöslich, schwer löslich in Ligroïn. In alkoholischer Lösung tritt allmählich Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure ein.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gefunden
C	81.08	81.13 pCt.
H	6.31	6.68 »
N	12.61	12.97 »

m-Toluylanilidoessigsäureamid,

$$C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 . [CH(C_6H_5\overset{3}{N}H)CONH_2]$$

wird erhalten, wenn man das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung nach 24stündigem Stehen in Wasser giesst und mit Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedene Verbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen gewonnen. Aus Benzol krystallisirt der Körper in verfilzten Nadeln. Das Amid schmilzt bei 127—128° C., ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.00	75.07 pCt.
H	6.67	6.77 »
N	11.67	11.86 »

m-Toluylanilidoessigsäure, $C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 . [CH(C_6H_5\overset{3}{N}H)COOH]$

entsteht durch mehrstündiges Kochen des Amids mit verdünnter Salzsäure. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, siedendem Wasser, unlöslich dagegen in Ligroïn sind und bei 137—139° unter Zersetzung schmelzen. Mit Mineralsäuren bildet die *m*-Toluylanilidoessigsäure unbeständige Salze.

Aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) wird durch Kupfersulfat ein hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, durch Bleiacetat ein in vielem Wasser lösliches Bleisalz, durch Zinksalz in concentrirteren Lösungen ein weisses Zinksalz und durch Silbernitrat ein weisses, käsiges, schwer lösliches, an der Luft sich rasch schwärzendes Silbersalz gefällt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden
C	74.66	74.46 pCt.
H	6.22	6.41 »
N	5.81	6.06 »

m-Toluylamidoessigsäure, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3[CH(\overset{3}{N}H_2)COOH]$.

Wenn man 1 Mol. *m*-Methylmandelsäurenitril mit einer äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche etwa 8—9 Stunden bei 100° digerirt, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Amidonitril enthält. Man versetzt diese Lösung mit concentrirter Salzsäure und soviel Alkohol, bis die durch Salzsäure entstandene ölige Ausscheidung verschwunden ist, und kocht am Rückflusskühler so lange, bis auf Zusatz von Wasser keine Ausfällung mehr stattfindet. Die Flüssigkeit wird unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf ein geringes Volum eingedampft und die gebildete Amidosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. Durch mehrmaliges Auflösen des Niederschlages in wenig Wasser sowie Fällen mit Alkohol und Aether gewinnt man die *m*-Toluylamidoessigsäure in mikroskopischen, weissen, sechsseitigen Blättchen, welche in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform nahezu unlöslich sind. Dieselben sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, gegen 230°. Erhitzt man rasch, so tritt Zersetzung ein. Mit Säuren liefert die beschriebene Verbindung wenig charakteristische Salze.

Aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1:50) erhält man durch Kupfersulfat, Zinksulfat und Bleiacetat weisse, schwer lösliche Fällungen; Silbernitrat erzeugt ein weisses, in vielem Wasser lösliches Silbersalz, das sich beim Erhitzen zersetzt. Die Chloride des Bariums, Calciums und Eisens rufen keine Niederschläge hervor.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_9H_{10}NO_2$	Gefunden
C	65.45	65.26 pCt.
H	6.67	6.98 »
N	8.48	8.74 »

Nitroderivate des *m*-Toluylaldehydes.

Ein Nitroderivat des *m*-Toluylaldehydes ist von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning[1]) bereits dargestellt worden. Dasselbe wird als ein in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslicher, mit Wasserdämpfen flüchtiger, öliger Körper beschrieben und als *o*-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd bezeichnet, da es sich gegen Aceton und verdünnte Alkalilauge genau ebenso wie *o*-Nitrobenzaldehyd verhält, d. h. dabei in einen blauen, zur Indigogruppe gehörigen Farbstoff (*m*-Methylindigo) übergeführt wird.[2])

---

[1]) Diese Berichte XVI, 817. (D. P. 21683 vom 2. Juli 1882.)

[2]) Siehe auch: Bayer und Drewsen, diese Berichte XV, 2856 und D. P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik, diese Berichte XV, 2649.

Durch Nitriren von *m*-Toluylaldehyd habe ich sowohl ein Mono- als auch ein Dinitroderivat dieser Verbindung erhalten.

o-Nitro-*m*-toluylaldehyd, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{C}OH$.

Diese Verbindung gewinnt man durch Eintropfen von 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd in eine kalt gehaltene Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser und Ausschütteln des Reactionsproductes mit Natriumbisulfitlösung. Durch Zersetzen der gelblichen, krystallinischen Doppelverbindung mit verdünnter Sodalösung und Destilliren im Dampfstrom erhält man den *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd als ein gelbgrünes, leicht flüssiges Oel. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und unlöslich in Ligroïn sowie Wasser.

Um die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung zu controliren, habe ich eine Natriumbestimmung in der Natriumbisulfitdoppelverbindung derselben ausgeführt und dabei das nachstehende Ergebniss erhalten:

	Ber. für $C_8H_7NO_3.NaHSO_3$	Gefunden
Na	8.55	8.75 pCt.

Das obige Oel ist mithin wirklich ein Mononitroderivat des *m*-Toluylaldehydes. Es zeigt alle Eigenschaften der von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning beschriebenen Substanz, geht zumal unter der Einwirkung von Aceton und verdünnter Alkalilauge leicht und glatt in *m*-Methylindigo über und ist demnach als *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd zu bezeichnen.

Dinitro-*m*-toluylaldehyd, $C_6H_2.\overset{?}{N}O_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}HO$.

Lässt man 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd unter Abkühlung in eine Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure einfliessen und erwärmt dann das Gemisch auf 80—90°, so tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein. Nach Beendigung derselben giesst man das Reactionsproduct in Wasser. Es scheidet sich dabei das Dinitroderivat als eine weisse, flockige Masse aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in centimeterlangen, wohl ausgebildeten, seideglänzenden, weissen Nadeln. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, schwieriger löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. Sie schmelzen bei 110—112°. Mit Aceton und verdünnter Alkalilauge behandelt, entsteht in gleicher Weise, wie beim Mononitroderivat, ein blauer zur Indigogruppe gehöriger Farbstoff, voraussichtlich ein nitrirter, methylirter Indigo. Diese Reaction zeigt, dass in dem Dinitrotoluylaldehyd eine der Nitrogruppen die Orthostellung zu der

Aldehydgruppe einnimmt. Mit dieser Folgerung steht im Einklange, dass der beschriebene Dinitro-*m*-toluylaldehyd leicht aus dem *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd durch weiteres Nitriren zu erhalten ist.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_8H_6N_2O_5$	Gefunden
C	45.71	45.46 pCt.
H	2.86	3.17 »
N	13.33	13.68 »

m-Methylzimmtsäure, $C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 . (CH : \overset{3}{C}H . COOH)$.

Wenn man 4 Th. *m*-Toluylaldehyd, 3 Th. trockenes Natriumacetat und 10 Th. Essigsäureanhydrid ungefähr 6 Stunden in gelindem Sieden erhält, das Reactionsproduct in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser giesst, die Flüssigkeit mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Sodalösung ausschüttelt, so fällt beim Ansäuern des Auszuges die *m*-Methylzimmtsäure als schmutzig weisse, voluminöse Masse aus.

Weitere nicht unbeträchtliche Mengen dieser Säure werden erhalten, wenn man aus der mit Natriumcarbonat ausgeschüttelten, ätherischen Lösung den Aether verdunstet, das zurückbleibende Oel einige Zeit mit Kalilauge kocht und die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert.

Behufs Reinigung der isolirten Säure führt man dieselbe durch Kochen mit frisch gefälltem Calciumcarbonat in ihr Kalksalz über. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene *m*-Methylzimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in gut ausgebildeten, dünnen, weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 110—111° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.07	73.81	73.85 pCt.
H	6.17	6.27	6.32 »

In einer Lösung des Ammoniaksalzes der *m*-Methylzimmtsäure bewirkt Eisenchlorid, analog wie in einer Lösung des zimmtsauren Ammoniums, eine charakteristische eigelbe, in siedendem Wasser unlösliche Fällung; Zinksulfat erzeugt einen weissen, in vielem Wasser löslichen, Kupfersulfat einen hellblauen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak aber mit blauer Farbe löslichen Niederschlag; Bleiacetat giebt eine weisse, in Essigsäure leicht lösliche Fällung.

Silbernitrat fällt einen weissen, käsigen, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten wieder als krystallinisches Pulver sich ausscheidenden Niederschlag, welcher sich rasch schwärzt.

Das in der Kälte gebildete Salz ist weit beständiger und kann unschwer analysirt werden.

Bei der Bestimmung des Silbers in diesem Salze wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_{10}H_9O_9Ag$	Gefunden.
Ag	40.15	40.25 pCt.

---

353. C. Böttinger: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XVI, 2071 erwähnte ich, dass die Brenztraubensäure in kalter, concentrirter Schwefelsäure nicht sehr leicht mit Gallussäure, etwas leichter mit Gallussäureäthyläther condensire. Das genauere Studium der Reaktionsprodukte hat mir inzwischen gezeigt, dass der Rest der Brenztraubensäure in denselben gar nicht enthalten ist, dass dieselben vielmehr direkte Abkömmlinge der Gallussäure sind, zu deren Bildung die Brenztraubensäure auch nicht unumgänglich nothwendig ist, da sie ganz gut durch Glyoxylsäure ersetzt werden kann, dass aber andererseits die in Folgendem zu beschreibenden Körper nicht entstehen, wenn man genannte Säuren durch Eisessig ersetzt, denn in diesem Falle bleibt bei halbstündigem Erwärmen auf 100° die Hauptmenge der Gallussäure unverändert und es entsteht nur wenig Rufigallussäure, oder ganz weglässt, was die Bildung von Rufigallussäure zur Folge hat [1]).

Zur Darstellung der Substanzen übergiesst man Gallussäure oder Gallussäureäthyläther mit Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure, setzt

---

[1]) Man überzeugt sich von der Richtigkeit dieser Angaben leicht, wenn man die Versuche neben einander in Reagirröhren ausführt, den Inhalt derselben, welcher bei Verwendung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure schaumig und dunkelrothbraun ist, in Wasser giesst und die schon durch die Färbung unterscheidbaren Flüssigkeiten, ohne auf die etwa darin enthaltenen rothgelben Niederschläge zu achten, welche übrigens bei Benutzung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure gar nicht, bei Anwendung von Eisessig nur spurenweise auftreten, mit Essigäther ausschüttelt. Der Essigäther färbt sich nur dann braunroth, wenn Brenztraubensäure bezw. Glyoxylsäure benutzt worden war.

concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt eine halbe Stunde im Trockenraume des Wasserbades. So gewinnt man einen in Wasser sehr leicht löslichen Körper. Erwärmt man länger, mehrere Stunden, so wird ein brauner, in Wasser nicht, aber in Essigsäureanhydrid löslicher Körper gewonnen, offenbar ein Anhydrid des vorhin erwähnten, da seine in Alkohol, Aceton und Essigäther lösliche, braune Acetverbindung, wie vorausgeschickt sein mag, nur 33.93 pCt. Acetyl enthält. Beide Körper sind schwefelfrei.

Einen Körper, welcher der wasserlöslichen Substanz im Verhalten ziemlich entspricht, aber doch Unterschiede zeigt, hat Hugo Schiff (Annalen der Chemie 170, 65; diese Berichte XII, 33, XIII, 455) beschrieben. Derselbe ist in Beilstein's Handbuch unter dem Namen Digallussäure erwähnt. Aus der Lectüre der Schiff'schen Arbeit muss ich aber folgern, dass Schiff seine Substanz mit Tannin identificiren möchte, ohnerachtet der hervorgehobenen Differenzen im Verhalten der beiden Körper. Namentlich der Umstand, dass Schiff die Identität in Zusammensetzung und Eigenschaften der Acetylverbindungen besonders betont, scheint mir von Gewicht zu sein. Schiff's Körper entsteht, wenn Gallussäure mit Phosphoroxychlorid oder Arsensäure behandelt wird; wie die Abhandlungen von Freda zeigen (diese Berichte XI, 2033, XII, 1576), muss es aber schwer sein, nach den empfohlenen Verfahren reine Körper zu erhalten.

Dieses vorausgeschickt, gehe ich dazu über, den wasserlöslichen, von mir aus Gallussäureäthyläther und Brenztraubensäure durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure gewonnenen Körper etwas näher zu beschreiben.

5 g Gallussäureäthyläther werden in 20 g concentrirte, reine Schwefelsäure eingetragen, hernach 4 g Brenztraubensäure langsam zugefügt, worauf sich der in kalter Schwefelsäure selbst nicht leicht lösliche Aether vollständig löst. Das Kölbchen, in welchem man die Mischung bereitete, wird hernach in den Trockenschrank eines Wasserbades gestellt. Die anfangs wenig roth gefärbte Flüssigkeit wird bei halbstündigem Erhitzen dunkelbraunroth und schäumt infolge der Entwickelung von Kohlensäure [1]). Lässt man nach dieser Zeit einen Tropfen

---

[1]) Dasselbe Gas entweicht mit Ameisenaldehyd, wenn Glyoxylsäure auf Gallussäure unter denselben Bedingungen einwirkt. Erwähnt sei, dass die Glyoxylsäure mit Toluol in Schwefelsäure sehr leicht unter Bildung einer Säure, deren in Wasser unlösliches Baryumsalz die Zusammensetzung des ditolylessigsauren Baryums besitzt, und eines neutralen destillirbaren Körpers (Ditolylmethan?), über welche ich später berichten werde, condensirt, dass ich aber ein Condensationsprodukt der Säure mit Phenol mit Sicherheit noch nicht erhalten habe. Auch mit Pyrogallol vereinigt sich die Glyoxylsäure nicht so leicht wie die Brenztraubensäure: man muss erwärmen, erzielt aber

der Flüssigkeit in Wasser fallen, so färbt sich dieses braunroth und bleibt entweder ganz klar oder wird doch nur leicht getrübt. Sobald Trübung des Wassers eintritt, ein Zeichen für die völlige Umwandlung des Aethers, wird das Kölbchen abgekühlt, der Inhalt in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen und hernach filtrirt. Die klare, rothbraune Lösung wird mit Essigäther ausgeschüttelt, welcher das reichlich erzeugte Reaktionsprodukt, indem er sich rothbraun färbt, aufnimmt.

Werden die Ingredienzien länger, wie angegeben, d. h. 6—8 Stunden, erhitzt, so entsteht statt dieses in Wasser leicht löslichen Körpers ein brauner, in Wasser nicht löslicher Stoff, dessen bereits vorhin gedacht worden ist.

Der Essigäther wird vorsichtig verdampft. Die bleibende, röthlich gefärbte, dicke, rothe Flüssigkeit, welche ganz ähnlich einem Gerbeextrakt ist, wird mit Wasser versetzt und zur Verjagung des Essigäthers neuerdings vorsichtig verdampft, hernach durch Einstellen in den Exsiccator eingetrocknet und hierauf gepulvert. Der Körper ist eine sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigsäureanhydrid sehr leicht lösliche, in Chloroform aber unlösliche, nicht krystallisirende Masse, welche die Haut anfärbt, durch Leimlösung aus ihrer wässrigen Lösung gefällt wird, einen kräftigenden Geruch besitzt, schon unter 100° schmilzt, stark aufbläht und unter Verkohlung wenig durchdringend, rauchartig riechende Dämpfe entwickelt. Die wässrige Lösung der Substanz giebt mit essigsaurem Blei einen dicken, amorphen, gelbgrauen, in verdünnter Essigsäure löslichen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung des Körpers wird von den Chloriden der alkalischen Erden gefällt. Höllenstein, in seine wässrige Lösung eingetröpfelt, erzeugt keinen Niederschlag, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak erfolgt Reduktion; in letzterem Falle bildet sich vorübergehend eine tiefdunkelbraune Lösung, welche auf Zusatz von Essigsäure schwarzes Silberpulver abscheidet. Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Körpers entsteht zunächst eine blaue Farbenreaktion, hernach ein blauschwarzer Niederschlag. Ueberschüssiges Eisenchlorid ruft dagegen eine grüne Farbenreaktion hervor. Wird die Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 200° erhitzt, so verliert sie Wasser und Kohlensäure und geht in eine schwarze Materie über. Brom fällt die wässrige Lösung des Körpers

---

dann ein in Wasser leicht lösliches, nicht trennbares Gemisch des Condensationsproduktes mit einem schwefelhaltigen Körper, welches mit Alkalien u. s. w. blaue Farbenreaktion giebt. Durch Acetyliren der Masse lässt sich der schwefelhaltige Körper zwar der Hauptmenge nach beseitigen; immerhin enthielt aber das reinste Produkt noch 1½ pCt. Schwefel. Ich verzichte deshalb auf eine Beschreibung des Verfahrens und des Produktes.

nicht, substituirt aber in diesem Wasserstoff, wenn er in Chloroform gelöst zur Anwendung kommt. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0.226 g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure, entsprechend 46.46 pCt. Kohlenstoff, und 0.078 g Wasser, entsprechend 3.83 pCt. Wasserstoff, woraus sich die Formel $C_{14}H_{14}O_{11} = 2(C_7H_6O_5) + H_2O$ oder $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ ableitet, welche 46.9 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wie erwähnt, schmilzt der Körper, welchen ich Digallussäure nenne, beim Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Wasser, aber ohne wesentliche Eigenschaftsveränderungen. Letztere erleiden geringe Mengen des Körpers erst beim Erhitzen auf 148°, wodurch er in eine Substanz umgewandelt wird, welche sich in kaltem Wasser nicht mehr löst.

0.5987 g Substanz verloren bei 40 Minuten langem Erhitzen auf 100° 0.0339 g Wasser entsprechend 5.66 pCt., bei weiterem einstündigem Erhitzen auf 148° 0.0375 g Wasser, entsprechend 6.27 pCt., insgesammt 11.93 pCt. Wasser. Dieser Gewichtsverlust entspricht nahezu 2 Mol. Wasser. Berechnet 10.1 pCt.

Hinsichtlich der Constitution der Digallussäure, namentlich in Bezug auf die Anzahl der in ihr vorhandenen Phenolhydroxylgruppen, musste die Acetylirung genauere Anhaltspunkte gewähren. Es wurden daher die Digallussäure selbst und das aus ihr durch Erhitzen auf 148° hervorgegangene Produkt in Essigsäureanhydrid gelöst (die Lösung vollzieht sich leicht unter gelinder Erwärmung) und die Lösung einige Stunden auf 100° erhitzt. Die Acetylverbindungen wurden mit Wasser abgeschieden und gehörig ausgewaschen. Sie lösen sich in Alkohol, Aceton, Essigäther, ebenso in Natronlauge und bei längerer Digestion oder kurzem Erwärmen in Soda. Krystallisirt erhielt ich die Verbindungen nicht, nur krystallinisch. Hierdurch und durch ihre leichtere Schmelzbarkeit unterscheiden sich die Verbindungen von dem so leicht und schön krystallisirenden Pentacetyltannin. Die aus der Digallussäure selbst, sowie die aus der entwässerten Substanz bereitete Acetylverbindung besitzt indessen die Zusammensetzung des Pentacetyltannins, denn:

0.4214 g Substanz lieferten 0.2216 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 40.74 pCt. Acetyl.

0.3647 g Substanz lieferten 0.1940 d pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 41.2 pCt. Acetyl, während die Formel $C_{14}H_5Ac_5O_9$ 40.4 pCt. Acetyl verlangt.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Digallussäure die Formel $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ besitzt. So grosse Aehnlichkeit die Digallussäure mit dem Tannin zeigt, so möchte ich sie einstweilen doch nicht mit demselben identificiren, zumal sie beim Kochen mit verdünnter Salz-

säure keine Gallussäure zurückbildet; ich halte sie vielmehr für eine mit dem Tannin isomere Substanz. [1]) Welche Rolle bei ihrer Bildung die Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure spielen, bleibt einstweilen ein Räthsel.

Worms a. Rh., 7. Juni 1884.

---

354. R. Flessa: Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalins.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine Reihe von gechlorten Phtalsäuren, unter ihnen die Perchlorphtalsäure dargestellt worden, und finden solche Säuren sogar technische Verwerthung, nämlich bei der fabrikmässigen Erzeugung von Farbstoffen der Eosingruppe.

Weit weniger studirt sind die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Merz habe ich aus dem β-Naphtol durch energische Bromirung das Heptabromderivat zu erhalten gesucht, um hierauf von diesem aus durch passende Oxydation zur Perbromphtalsäure zu gelangen.

Meine Versuche, soweit sie bis jetzt vorliegen, haben zwar nicht völlig zum Ziel, d. h. zur Perbromphtalsäure geführt, aber sie lehren doch einen nicht weit davon abstehenden Körper, nämlich eine Tribromphtalsäure darstellen.

Pentabrom-β-Naphtol.

Ueber Versuche zur Gewinnung von gebromten Naphtolen hat schon J. Smith [2]) Mittheilungen gemacht; er giebt an, dass bei der Einwirkung von Brom auf β-Naphtol in Eisessig je nach der Menge des Broms ein Monobrom- oder Tetrabromnaphtol entsteht. Es scheint, dass auf diesem Wege keine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Brom stattfindet.

---

[1]) Die Annahme, der Körper sei identisch mit Ellagengerbsäure, hat meines Dafürhaltens keine Berechtigung, zumal weder er, noch das eingangs der Abhandlung erwähnte anhydridische Produkt mit Salpetersäure rothe Farbenreaktion geben. Siehe übrigens auch die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung: »Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.«

[2]) Chem. News 49, 87. Chem. Soc. 35, 789.

Ich versuchte nun nach der von Gustavson[1]) angegebenen Bromirungsmethode höher gebromte Naphtole resp. das Perbromnaphtol zu erhalten.

In einem grossen Ueberschuss von mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetem Brom löste ich unter guter Kühlung 2—3 g Aluminium auf, welches in kleinen Stückchen eingetragen wurde, da Aluminium und Brom nach kurzer Berührung unter lebhafter Feuererscheinung und unter Funkensprühen auf einander wirken. In den auf 0° gekühlten Kolben brachte ich nun nach und nach in kleinen Portionen 10 g β-Naphtol. Die Reaktion geht anfangs so heftig vor sich, dass grosse Bromverluste nur bei sehr guter Kühlung vermieden werden können. Bromwasserstoff entweicht in Strömen.

Nach einiger Zeit findet beim Eintragen neuer Mengen des Naphtols nur noch geringe Reaktion statt, indem der Kolbeninhalt zusammenbackt und fest zu werden beginnt; durch starkes Schütteln und Zufügen von weiterem Brom bleibt jedoch das Reaktionsprodukt in einem breiigen Zustande und wird so die Einwirkung eine gleichmässige und vollständige.

Als bei 0° keine weitere Entwicklung von Bromwasserstoff mehr zu bemerken war, erwärmte ich auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der von neuem eingetretenen Bromwasserstoffentwicklung.

Im Kolben blieb nach dem Verjagen des überschüssigen Broms eine homogen braun gefärbte, harte Masse zurück, die nach mehrmaligem Ausziehen mit warmer, concentrirter Salzsäure, wodurch das vorhandene Aluminium entfernt wurde, eine hellgelbe Farbe annahm.

Das Reaktionsprodukt war unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig; in heissem Benzol löste es sich nur wenig auf, wogegen siedendes Xylol und Cumol beträchtliche Mengen aufnahmen. Zum Umkrystallisiren eignen sich jedoch diese Flüssigkeiten nicht gut, indem die verunreinigenden Substanzen ebenfalls gelöst werden.

Bessere Dienste leisten heisses Nitrobenzol und Terpentinöl. Aus ersterem scheidet sich beim Erkalten ein in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren nahezu farblos wird.

Rascher noch gelangt man ans Ziel, wenn man das Reaktionsprodukt mit kaltem Benzol oder Toluol auszieht, wodurch der grösste Theil der färbenden Bestandtheile entfernt wird, alsdann den Rückstand in Phenol löst und die Lösung mit überschüssigem Aether fällt.

Man erhält einen nahezu weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen stimmen auf die Formel eines Pentabromnaphtols, $C_{10}H_2Br_5 . OH$.

---

[1]) Berl. Ber. 10, 971.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	22.26	22.58	22.48 pCt.
Wasserstoff	0.55	0.70	0.73 »
Brom	74.21	73.81	74.41 »

Das Pentabromnaphtol stellt einen weissen, etwas ins Gelbliche schimmernden, nadlig krystallinischen Körper vor, der bei 237° schmilzt. In heisser Lauge ist er nur sehr schwer löslich, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Kalium- oder Natriumverbindung als voluminöser, feiner, krystallinischer Niederschlag aus. Sehr schön krystallisirt erhielt ich die Natriumverbindung, als ich das Pentabromnaphtol in verdünntem Alkohol suspendirte, Aetznatron zufügte und erwärmte. Zu dem heissen Filtrat brachte ich warmes Wasser, worauf sich beim Erkalten zolllange, weisse, seidenglänzende, elastische Nadeln von Pentabromnaphtol-Natrium ausschieden. Die Verbindung ist frei von Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Natrium	4.09	3.85 pCt.

Die Ausbeute an Pentabromnaphtol ist eine sehr gute, indem aus 10 g β-Naphtol 33 g Pentabromnaphtol, d. h. reichlich 90 pCt. des theoretisch möglichen Betrages erhalten werden.

Oxydation des Pentabromnaphtols mit Salpetersäure.

a) Tetrabrom-β-naphtochinon.

Es war zu erwarten, dass durch Oxydation der Pentabromverbindung eine höher gebromte Orthophtalsäure entstehen würde.

Ein Versuch im Reagensrohr zeigte mir, dass sogar verdünnte Salpetersäure schon bei 100° auf das gebromte Naphtol einwirkt, wobei dieses in einen gleichmässig roth gefärbten Körper übergeht. Derselbe war noch keine Säure, sondern ein Oxydationszwischenprodukt.

Ich erhitzte nun je 10 g des Pentabromnaphtols mit 100 ccm Salpetersäure vom Volumengewicht 1.15 am Rückflusskühler; sehr bald erfolgte eine lebhafte Reaktion und entwichen Stickstoffperoxyd und Bromdämpfe. Nach zweistündigem Erhitzen hatte alle Gasentwicklung aufgehört, weshalb ich das jetzt zinnoberroth gefärbte Produkt von der Salpetersäure trennte, gut auswusch und umzukrystallisiren versuchte; es löste sich in geringer Menge in warmem Aether und Alkohol, etwas reichlicher in siedendem Eisessig und Chloroform, beträchtlich aber in heissem Benzol, aus welcher Lösung ich den Körper mittelst Petroläther rein erhalten konnte. Durch wenig Petroläther

wurde zuerst harzige Masse, dann aus dem Filtrat durch mehr Petroläther die reine Verbindung gefällt.

Diese Verbindung schiesst aus allen Lösungsmitteln nur in krystallinischen Körnern an, welche eine zinnoberrothe Farbe besitzen und bei 164° schmelzen.

Ihre Analyse ergab, dass ein Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ entstanden war.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	25.31	24.78	25.85	25.73 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.69	0.85	0.88 »
Brom	67.51	67.08	67.25	— »

Das Tetrabromnaphtochinon löst sich in warmer Kali- und Natronlauge in reichlicher Menge, aber nicht unverändert auf. Durch überschüssige Salpetersäure wird aus dieser Lösung eine schwach gelblich gefärbte Substanz abgeschieden und im Filtrat davon entsteht durch Silbernitrat ein starker Niederschlag von Bromsilber.

In heisser Sodalösung ist das Chinon nur wenig löslich.

Die Ausbeute an Tetrabromnaphtochinon beträgt etwas mehr als 85 pCt. der theoretischen Menge.

b) Tribromphtalsäure.

Zur Zeit, da ich meine Versuche anfing, war eine mehr denn einfach gebromte Phtalsäure nicht mit Sicherheit bekannt.

Faust[1]) erhielt beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 120° bis 200° eine Monobromphtalsäure, ebenso bekam Guareschi[2]) bei der Oxydation von α-Dibromnaphtalin mittelst Salpetersäure eine Monobromphtalsäure und auch J. Smith[3]) giebt an, dass Kaliumpermanganat das Tetrabrom-β-naphtol nur in eine einfach gebromte Phtalsäure überführt.

Obiges Chinon versuchte ich nun weiter zu oxydiren resp. in eine Bromphtalsäure zu verwandeln, indem ich je 5 g mit 50 ccm Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 im Rohr erhitzte. Nach fünfstündigem Erhitzen auf 120° war das Chinon noch nicht verändert; ich steigerte deshalb die Temperatur auf 150° und beobachtete nach sechsstündigem Erhitzen, dass nahezu vollständige Lösung eingetreten war.

In den Versuchsröhren befand sich eine tief braun gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten prachtvolle, etwas gelbliche, sternförmig gruppirte, seidenglänzende Nadeln ausschied.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 62.
[2]) Berl. Ber. 10, 294.
[3]) Berl. Ber. 12, 680.

Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Bei nochmaligem zweistündigem Erhitzen auf 150° trat nur noch wenig Druck auf und das in Salpetersäure schwer lösliche Reaktionsprodukt setzte sich jetzt in schön ausgebildeten dicken Krystallen an den Röhrenwänden ab.

Die von Salpetersäure durch Abwaschen mit Wasser befreiten Krystalle lösen sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Lauge und Ammoniak. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich, während heisses Wasser beträchtliche Mengen aufnimmt, die beim Erkalten als kleine, silberglänzende Blättchen auskrystallisiren.

Eine bequemere und schnellere Reinigung der neuen Säure erzielt man durch ihre Aufnahme in wenig Aether und Fällen dieser Lösung mit Petroläther, in welchem die Säure nahezu unlöslich ist. Sie scheidet sich so gut wie vollständig in voluminösen, weissen, nadelig krystallinischen Flocken aus.

Ihre Analyse lieferte die folgenden Procentzahlen, welche auf eine Tribromphtalsäure $C_6HBr_3(COOH)_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
Kohlenstoff	23.82	24.01	24.07	24.16	pCt.
Wasserstoff	0.74	1.00	1.07	1.29	»
Brom	59.55	59.03	59.69	—	»

Mit Alkalien bildet die Tribromphtalsäure in Wasser leicht lösliche Salze. Mineralsäuren fällen sie aus den wässrigen Salzlösungen krystallinisch.

Die Salze der Erdalkalimetalle sind in Wasser schwer löslich und die übrigen Metallsalze nahezu unlöslich.

Tribromphtalsaures Baryum, $C_6HBr_3<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ba + 2H_2O$.

Wird die Säure in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der jedoch nach längerem Stehen krystallinische Struktur annimmt. In viel heissem Wasser ist der Niederschlag löslich, und kann aus dieser Lösung in schönen, rosettenförmig gruppirten Blättchen erhalten werden.

Baryumgehalt der bei 100° getrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	25.46	25.00 pCt.

Tribromphtalsaures Calcium, $C_6HBr_3<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde in übereinstimmender Weise wie das Baryumsalz erhalten. Es löst sich beträchtlich schon in kaltem, leicht in heissem Wasser auf, woraus es in weissen Blättchen auskrystallisirt.

Bei 100° getrocknetes Salz:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	9.07	9.25 pCt.

Tribromphtalsaures Silber, $C_6HBr_3 < \begin{matrix} COOAg \\ COOAg \end{matrix}$.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser, flockiger Körper nieder. In heissem Wasser ist es etwas löslich; dem Lichte ausgesetzt bleibt es unverändert.

	Berechnet	Gefunden
Silber	35.00	35.42 pCt.

Die Tribromphtalsäure schmilzt zwischen 190 und 191° und verwandelt sich über diese Temperatur hinaus erhitzt unter Wasserabspaltung in

Tribromphtalsäureanhydrid, $C_6HBr_3 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$,

welches in schönen weissen Blättchen sublimirt, die bei 157° schmelzen und ohne alle Zersetzung flüchtig sind.

Das Anhydrid ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich; in kochendem geht es unter Wasseraufnahme in die ursprüngliche Säure mit dem Schmelzpunkt 191° über.

In den anderen üblichen Lösungsmitteln, als Alkohol, Aether, Holzgeist u. s. w., ist das Anhydrid leicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	24.93	25.13 pCt.
Wasserstoff	0.26	0.82 »

Durch Zusammenschmelzen von Tribromphtalsäureanhydrid mit Resorcin entseht ein Körper, der in den chemischen und physikalischen Eigenschten grosse Aehnlichkeit mit dem Fluorescein zeigt, auch durch Brom in einen schön tingirenden Farbstoff, offenbar in ein höher gebromtes Eosin, übergeht.

Versuche, um aus dem Pentabromnaphtol die Heptabromverbindung darzustellen, scheinen ein gutes Resultat zu geben, insofern beim Erhitzen des ersteren Körpers mit aluminiumbromidhaltigem Brom auf 100° reichlich Bromwasserstoff entsteht. Das Versuchsrohr enthielt nach fünfzehnstündiger Operationsdauer neben Aluminiumbromid und überschüssigem Brom eine rothbraun gefärbte Masse, die auch nach dem Verjagen des Broms und mehrmaligem Ausziehen mit Salzsäure ihre Farbe nicht veränderte.

Auch hier nimmt das Benzol beim Schütteln die braun färbenden Schmieren auf, während ein schon ziemlich hellgelb gefärbter, anscheinend nicht krystallinischer Körper zurückbleibt. In Aether und Alkohol ist er unlöslich, dagegen löst er sich in viel heissem Benzol, noch besser in heissem Toluol und krystallisirt daraus in schönen schwach gelb gefärbten, sternförmig gruppirten Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren nahezu farblos erhalten wurden.

Salpetersäure vom Vg. 1.15 wirkt nur schwer auf diesen Körper ein. Erst nach 3tägigem Erhitzen auf 150° trat Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirte aus der hellgelb gefärbten Lösung in schönen Nadeln eine Substanz aus, die mit rothen Körnchen vermischt war.

Von Wasser wird die enstandene neue Säure nur sehr schwer aufgenommen, aber von Aether und Alkohol leicht gelöst und kann sie daraus umkrystallisirt und gereinigt werden.

Zuletzt noch einige Worte über die Bromirung des Phtalsäureanhydrids bei Gegenwart von Aluminiumbromid.

Das Brom wirkt auf Phtalsäureanhydrid in der Kälte, selbst wenn Aluminiumbromid zugegen ist, fast gar nicht ein, auch beim Digeriren auf dem Wasserbade, ferner beim Erwärmen während zwölf Stunden auf 100° entstand nur wenig Bromwasserstoff. Daher wurde höher, und zwar 6 Stunden auf 120° erhitzt. Die Versuchsröhren öffneten sich unter schwachem Druck, immerhin hatte sich etwas mehr Bromwasserstoff gebildet, aber zugleich nachgewiesenes Kohlendioxyd zeigt an, dass auch schon ein Theil der Phtalsäure zersetzt war.

Aus dem braun aussehenden Reaktionsprodukt entfernte ich durch schwaches Erwärmen das überflüssige Brom und extrahirte die weiss gewordene Masse mit Salzsäure, hierauf mit warmem Wasser.

Hierbei ging ein grosser Theil der Masse in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten prismatische Kryställchen absetzten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Säure überzeugte mich die Abwesenheit von Brom, Bestimmung des Schmelzpunktes und Darstellung des Anhydrides, dass unveränderte Phtalsäure vorlag.

Die Säure schmolz bei 184°. Durch Sublimation wurde daraus in zolllangen Nadeln Phtalsäureanhydrid erhalten, das genau bei 128° schmolz.

Der geringere, in Wasser schwerer lösliche Theil erwies sich als stark bromhaltig und war allem Anschein nach ein Gemenge verschiedener gebromter Säuren, da trotz mehrmaligen Umkrystallisirens kein einheitlicher Schmelzpunkt erzielt werden konnte.

Weitere Versuche über die direkte Bromirung des Phtalsäureanhydrides sind unter solchen Umständen als wenig versprechend nicht vorgenommen worden.

Durch veränderte Lebensstellung sehe ich mich genöthigt, das weitere Studium der Derivate der Tribromphtalsäure, sowie die Versuche über die Darstellung der Perbromphtalsäure aufzugeben, doch sind diese Untersuchungen bereits von anderer Seite aufgenommen worden [1]).

Zusammenfassung.

1. Durch Bromirung von β-Naphtol bei Gegenwart von Aluminiumbromid zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade entsteht ein Pentabromnaphtol. Dasselbe ist in Alkohol und Aether sozusagen unlöslich, in warmem Benzol nur wenig, dagegen in heissem Nitrobenzol und Terpentinöl leicht löslich und krystallisirt es aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in Nadeln. Schmelzpunkt 237°. Die Kalium- und Natriumverbindung des gebromten Naphtols werden selbst von kochendem Wasser nur spärlich gelöst.

Durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure bei 100° geht das Pentrabromnaphtol in

2. ein Tetrabromnaphtochinon über, welches aus heissem Benzol in rothen krystallinischen Körnern anschiesst, die bei 146° schmelzen.

3. Das Tetrabromnaphtochinon liefert bei 150° mit verdünnter Salpetersäure eine Tribromphtalsäure, die zwischen 190—191° schmilzt, und etwas höher erhitzt in ihr Anhydrid vom Schmelzpunkt 157° übergeht. Mit Resorcin zusammengeschmolzen, bildet das Anhydrid einen dem Fluorescein ähnlichen Köper.

4. Durch direkte Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf Phtalsäureanhydrid entstehen nur geringe Mengen von gebromten Säuren.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

[1]) Ueber höhere Bromderivate des α-Naphtols und Oxydationsverhältnisse dieser Körper sowie des Tetrabrom-o-Xylols wird Hr. Blümlein demnächst Mittheilungen machen. V. Merz.

355. R. Gnehm: Zur »Erklärung« des Hrn. R. Knietsch.[1])

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die unter obigem Titel erschienene Publikation veranlasst mich zu nachstehenden Bemerkungen.

Meine Mittheilung: »Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo«[2]) ist im Auftrage der Firma Bindschedler, Busch & Co., bei der Hr. Knietsch damals Angestellter war, im Einverständniss mit einer anderen, in dieser Sache interessirten Firma lediglich zu dem Zwecke gemacht worden, um gegenüber der Patentanmeldung No. 2699, wie übrigens dort schon angedeutet, zu constatiren, dass ähnliche Versuche von erstgenannter Firma mit gewissem Erfolge lange vor Bekanntwerden dieser Anmeldung ausgeführt worden sind. Ueber den Umfang des Inhaltes der Abhandlung stand der letzte Entscheid nicht mir, sondern der Eigenthümerin dieser Arbeiten, der Firma Bindschedler, Busch & Co., zu.

Hr. Knietsch sagt nun: »Die Arbeiten wurden, soweit sie die Darstellung des Chlorindigos betreffen, auf Veranlassung des Hrn. Gnehm unternommen und unter steter Einsichtnahme seinerseits ausgeführt«. Es scheint dies andeuten zu sollen, dass ich einzig die grundlegende Idee zur Ausführung dieser Arbeit gegeben hätte. So sehr es mich freut, dass Hr. K. nicht auch diese noch als sein Eigenthum in Anspruch nimmt, so muss ich doch gegen die Auffassung protestiren, als hätte ich nur die Idee gegeben, ohne an der praktischen Durchführung selbst Theil zu nehmen. Es ist mir ein Leichtes, durch mein Versuchsbuch den Beweis zu erbringen, dass ich nicht nur persönlich über substituirte Benzaldehyde, bez. Chlorderivate, gearbeitet habe, sondern dass ich Hrn. K., der mir damals als Laboratoriumschemiker untergeordnet war, erst dann den Auftrag zum Weiterstudium der Frage gab, als ich bereits das bez. Indigoderivat in Händen hatte.

Hr. Knietsch sagt ferner, dass die Erweiterung, welche die Arbeit durch die Darstellung des *o*-Amidodichlorbenzaldehyds, des grünen Farbstoffes und des Dichlorchinaldins gefunden habe, aus seiner Initiative hervorgegangen sei. Dem gegenüber muss ich erwähnen, dass Hr. K. laut vertraglicher Bestimmungen nur diejenigen Arbeiten ausführen durfte, welche ihm von seinem Vorgesetzten zugewiesen wurden; meines Wissens hat Hr. K. dieser Vorschrift nie entgegen gehandelt. Dass ich ihm, wie bei anderen Arbeiten, auch in diesem Falle stets die nöthigen Anweisungen gab, weiss Hr. K. sehr wohl;

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1273.

[2]) Diese Berichte XVII, 752.

ja er muss sich noch ganz genau erinnern, dass ich ihm unmittelbar nach Erscheinen der Doebner & Miller'schen Arbeit über die Darstellung von Chinaldin unter Anwendung von Paraldehyd (diese Berichte XVI, S. 2464), und ferner im Hinweis auf die Publikationen von Reisenegger u. A. und von V. Meyer und seinen Schülern über Einwirkung von Hydrazinen bezw. Hydroxylamin, auf Aldehyde und Ketone u. s. w., den ganz bestimmten Auftrag ertheilte, diese Reaktionen auf verschiedene Körperklassen, namentlich aber auch auf die in unserem Besitze befindlichen substituirten Aldehyde auszudehnen. Die bezüglichen Versuche wurden von Hrn. K. auch ausgeführt; einzig die Hydroxylaminreaktionen blieben unerledigt, weil es Hrn. K. nicht gelingen konnte, die hierfür nöthige Menge Hydroxylamin darzustellen.

Wenn Hr. K. sodann weiter sagt, dass sämmtliche Verbindungen von ihm selbstständig dargestellt, untersucht und analysirt worden sind, so ist dies nur in soweit richtig, als sich diese Bemerkung auf diejenigen Präparate bezieht, welche er aus den Fabrikpräparaten analysenrein dargestellt und analysirt hat. Aus denselben Fabrikpräparaten wurden auf meine Anordnung auch von anderer Seite, zum Theil von mir selbst, reine Präparate dargestellt. Während Hr. K. seine Analysen ausführte, liess ich gleichzeitig durch unseren Analytiker, Hrn. Lindemann, an verschiedenen Präparaten Chlorbestimmungen vornehmen.

Gestützt auf diese Mittheilungen, überlasse ich es dem Leser, zu beurtheilen, in wie weit Hr. Knietsch berechtigt ist, von »eigener Initiative« und von »gleichen Rechten bezw. Autorschaft u. s. w.« zu sprechen. Nach meiner Meinung ist ihm durch Nennung seines Namens am Fusse der Abhandlung mehr als hinreichende Anerkennung gezollt, denn wie aus Allem hervorgeht, erstreckt sich die Betheiligung des Hrn. K. an diesen Arbeiten nicht weiter, als auf sachgemässe Erledigung von ganz bestimmten Aufträgen, wie sie jeder Chemiker, der die gewöhnliche Fachbildung besitzt, auszuführen im Stande ist. Die Beanspruchung eines »Rechtes« seitens des Hrn. K. beruht im Weiteren auf einem starken Irrthume. Hr. K. scheint bezüglich publicistischer Verwerthung der Resultate der Meinung zu sein, dass es ganz gleichgültig ist, ob Jemand im Laboratorium irgend einer Hochschule auf eigene Kosten arbeitet, oder aber ob er als gut bezahlter Angestellter in den Arbeitsräumen einer Fabrikfirma mit deren Geld und Material und auf deren Geheiss und unter deren Leitung und Aufsicht Arbeiten auszuführen verpflichtet ist.

Basel, den 13. Juni 1884.

356. L. Berend: Ueber Dimethylchinolin.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (siehe diese Berichte XVII, 635) sprach ich die Absicht aus, vom Orthoxylidin ausgehend mittelst der Skraup'schen Reaktion zu einem Dimethylchinolin zu gelangen. Dieselbe habe ich nun ausgeführt und lege folgende Ergebnisse vor:

Lässt man Orthoxylidin, Nitrobenzol, Glycerin und concentrirte Schwefelsäure auf einander einwirken, so verläuft die Reaktion genau so wie sie Skraup bei der Darstellung seiner Toluchinoline beschrieben hat.

Aus 33 g Xylidinsulfat erhielt ich 14 g reines Dimethylchinolin, eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei 273—274° C. siedet.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	Ber. für die Formel $C_{11}H_{11}N$
C	84.2	84.1	—	84.2 pCt.
H	7.7	7.5	—	7.1 »
N	—	—	9.02	8.92 »

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer siedenden, salzsauren Lösung der Base in lichtgelben, mikroskopischen Nadeln aus, welche aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden. Das bei 90° C. getrocknete Salz entlässt bei 105—110° C. ein Molekül Krystallwasser.

	Gefunden	die Formel $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ verlangt
H_2O	2.36	2.42 pCt.

	Gefunden	die Formel $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ fordert
Pt	26.75	26.90 pCt.

Das saure Sulfat, $(C_{11}H_{11}N)H_2SO_4$, scheidet sich alsbald auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base in derben, glänzenden Prismen aus. Diese verwittern an der Luft und scheinen krystallwasserhaltig zu sein.

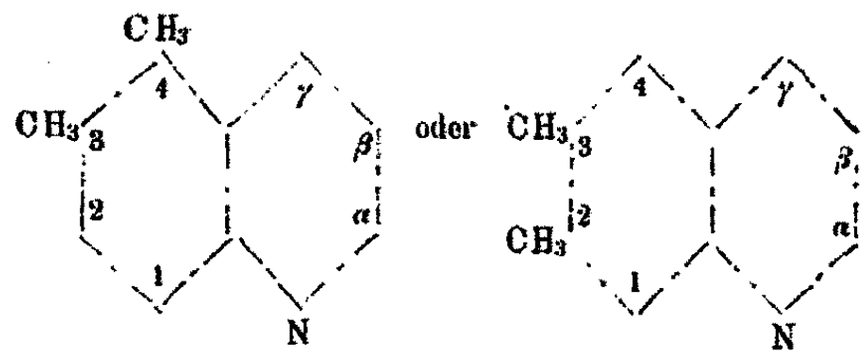
	Gefunden	die Formel $(C_{11}H_{11}N)H_2SO_4$ verlangt
SO_4	37.7	37.64 pCt.

Das Chromat fällt in rothgelben, feinen Nädelchen auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zur Lösung des schwefelsauren Salzes. Es ist in wenig heissem Wasser löslich.

Lässt man rauchende Schwefelsäure bei 115—120° C. auf die Base einwirken, so entsteht eine sehr gut krystallisirende Sulfosäure, welche bei 265—266° C. schmilzt. Dieselbe liefert in der Kali-

schmelze ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dimethylchinophenol, dessen Platinsalz in mikroskopischen, hellgelben Nadeln fällt.

Da nach Jacobsen die Amidogruppe im Orthoxylidin in der Parastellung steht, so sind theoretisch zwei Dimethylchinoline denkbar. Es kann demnach mein Dimethylchinolin folgende Constitution haben:



Ich beabsichtige, die Untersuchung des Dimethylchinolins fortzusetzen und auch auf seine Isomeren auszudehnen.

Kiel, den 16. Juni 1884.

---

357. Richard Möhlau: Ueber eine Darstellungsmethode des Helianthins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird die Sulfonsäure des Dimethylamidoazobenzols, deren Natrium- oder Ammoniumsalz das technische Helianthin oder Orange III bildet, nach Griess[1]) durch Vereinigung von Paradiazobenzolsulfonsäure mit Dimethylanilin gewonnen.

Die Beobachtung einer wegen ihrer Eigenthümlichkeit und Einfachheit gleich interessanten Entstehungsweise des Dimethylamidoazobenzols und einer glatt verlaufenden Sulfurirungsweise des letzteren setzt mich in den Stand, eine, wie ich glaube, empfehlenswerthe Darstellungsmethode des Helianthins mitzutheilen.

Dimethylamidoazobenzol,

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5.$$

Wenn man auf ein gelöstes Gemisch äquivalenter Mengen der salzsauren Salze des Anilins und des Dimethylanilins salpetrige Säure — aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelt — einwirken lässt,

---

[1]) Diese Berichte X, 528.

so bildet sich im Wesentlichen einerseits Diazobenzolchlorid, andererseits salzsaures Nitrosodimethylanilin. Der Process gewinnt eine durchaus andere Gestalt, wenn man ein ebenfalls im Verhältniss gleicher Moleküle bereitetes Lösungsgemisch der eben erwähnten Salze der Einwirkung einer alkalischen Natriumnitritlösung unterwirft.

In diesem Falle entsteht der Gleichung

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HCl + NaNO_2 + NaOH$$
$$= C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 2\,NaCl + 3\,H_2O$$

gemäss Dimethylamidoazobenzol.

Zur Herstellung dieses Körpers habe ich es zweckmässig gefunden, folgendermaassen zu verfahren.

7.4 Theile Natriumnitrit von 100 pCt. Gehalt und 4 Theile Natriumhydroxyd } in 54 Theilen Wasser gelöst,

werden allmählich mit

10 Theilen Anilin,
13 Theilen Dimethylanilin
und 23 Theilen Salzsäure von 21° B. } in 36 Theilen Wasser gelöst,

vereinigt. Es ist vortheilhaft, während der ganzen Operation zu rühren und die Temperatur nicht über 15° steigen zu lassen.

Zuerst färbt sich die Flüssigkeit roth, bald jedoch springt die Farbe in orangegelb über, und es scheiden sich gelbe blättrige Kryställchen ab, die in immer wachsender Menge der ursprünglichen Lösung schliesslich ein breiartiges Aussehen verleihen. Das Produkt wird nun auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen.

Da der Azokörper in der Regel etwas Diazoamidobenzol beigemengt enthält, so erscheint es für seine Reindarstellung geboten, das Rohprodukt in warmer concentrirter Salzsäure aufzunehmen, nach Beendigung der Stickstoffentwickelung zu filtriren, und im Filtrat durch Verdünnen mit Wasser und Zugabe von Natronlauge das Dimethylamidoazobenzol wieder abzuscheiden. Die Ausbeute an letzterem ist eine sehr befriedigende.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in den schon von Griess charakterisirten gelben Blättchen, für welche ich den Schmelzpunkt 114° fand.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.98 pCt.

Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure,
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . SO_3H$.

Die Sulfurirung des Dimethylamidoazobenzols nimmt einen sehr glatten Verlauf, wenn man eine Lösung von 1 Theil desselben in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt

während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Nach dieser Zeit giesst man in Wasser, wobei sich die Sulfonsäure ausscheidet, sättigt heiss mit Soda oder Ammoniak, und erhält so beim Erkalten der filtrirten Lösung das Helianthin in den bekannten orangegelben Blättchen.

Die freie Sulfonsäure wurde durch allmähliche Zugabe von Salzsäure zu der heissen wässerigen Lösung des Natriumsalzes in violetten glänzenden Prismen bezw. Blättchen gewonnen und zeigte bei 110° getrocknet den verlangten Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	13.77	13.81 pCt.

Bei der Reduktion spaltet sie sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin, und ist daher mit der Griess'schen Säure identisch.

Dimethylamidobenzolazotoluol,

$$(CH_3)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, N = \underset{(4)}{N} \,.\, C_6H_4 \,.\, \underset{(1)}{CH_3}.$$

Substituirt man in vorstehend beschriebenem Verfahren das Anilin durch das Orthotoluidin, so ist das Resultat ein unbefriedigendes. Der Grund dieses Misserfolges ist wohl in der verhältnissmässig schwach basischen Natur des Orthotoluidins zu suchen.

Dahingegen liefert das Paratoluidin ein auch hinsichtlich der Ausbeute günstiges Ergebniss.

Werden 6.5 Theile Natriumnitrit von 100 pCt. Gehalt und 3.5 Theile Natriumhydroxyd in 46.5 Theilen Wasser gelöst, mit 10 Theilen Paratoluidin, 11.3 Theilen Dimethylanilin und 20 Theilen Salzsäure von 21° B. in 31 Theilen Wasser gelöst, vereinigt, so gelangt man, unter Beobachtung der oben angeführten Massregeln, zu einem Dimethylamidobenzolazotoluol, welches aus Alkohol, in dem es, wie auch in Aether, leicht löslich ist, in goldgelben Blättchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 168—168.5°. Die Substanz lässt sich zum grössten Theil unzersetzt destilliren.

Der Stickstoffgehalt entspricht dem von der Theorie verlangten.

	Berechnet	Gefunden
N	17.57	17.87 pCt.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisirt in violetten Prismen, welche von Alkohol mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden. Concentrirte Säuren lösen die Base mit braungelber Farbe. Letztere geht beim Verdünnen mit Wasser in fuchsinroth über. Die Spaltungsprodukte bei der Reduktion sind Paratoluidin und Dimethylparaphenylendiamin.

Eine Sulfonsäure durch Sulfurirung des Azokörpers zu erzielen, ist mir auf keine Weise gelungen. Dieses negative Resultat steht mit

der Vorliebe der Sulfogruppe im Einklang, im Benzolkern zu dem schon vorhandenen Stickstoffatom die Parastellung einzunehmen, wie dies bei der Sulfurirung des Anilins, des Orthotoluidins, des Amidoazobenzols und, wie ich eben gezeigt habe, auch des Dimethylamidoazobenzols, beobachtet wird. Im gegebenen Falle aber ist das Parawasserstoffatom schon durch Methyl vertreten.

Es hat jedoch keine Schwierigkeit, auf dem von Hrn. Griess vorgezeichneten Wege zu einer

Dimethylamidobenzolazotoluolsulfonsäure,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.N = \underset{(4)}{N}.C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ SO_3H & (3) \end{matrix}.$$

zu gelangen. Der Vollständigkeit halber mag dieselbe hier Erwähnung finden. Man erhält sie durch Vereinigung der nach der Methode von Nevile und Winther[1]) leicht darstellbaren diazirten Paratoluidinsulfonsäure, ($CH_3:SO_3H:NH_2 = 1:3:4$), mit Dimethylanilin in Gegenwart von etwas Alkohol. Nach einiger Zeit setzt man Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser, sammelt die ausgeschiedene Sulfonsäure auf dem Filter, nimmt sie zur Reinigung in verdünnter Natronlauge auf und scheidet sie aus der klaren, heissen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes durch allmähliche Zugabe von Salzsäure wieder ab. So gewinnt man sie beim Erkalten der Flüssigkeit in dunkelvioletten, fast schwarzen Prismen, unlöslich in Aether, mit orangegelber Farbe löslich in Alkohol und, besonders in der Wärme, auch in Wasser.

Das Natriumsalz krystallisirt in orangegelben, glänzenden Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	13.17	13.32 pCt.

Es liegt nahe, die Anwendbarkeit obiger Methode zur Gewinnung tertiärer Amidoazokörper noch bei anderen primären und tertiären aromatischen Monaminen zu erproben. Versuche der Art werden ein besonderes Interesse dann beanspruchen, wenn man zu Paramidoderivaten tertiärer Monamine zu gelangen wünscht, welche auf dem gewöhnlichen Wege der Nitrosirung und Amidirung nicht erhalten werden können.

Dresden, 20. Juni 1884.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1947.

359. A. Basler: Beiträge zur Kenntniss substituirter β-Lactone der aromatischen Reihe und Derivate der Zimmtsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich im I. Theile dieser Arbeit (diese Berichte XVI, 3005) angeführt habe, gelang die Reduktion des *p*-Nitrophenyl-β-Lactones zu einem Amidolactone nicht. Der Grund hiervon lag voraussichtlich darin, dass das so reaktionsfähige unveränderte Lacton in die reducirte Verbindung eingriff.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung experimentell zu bestätigen und in der Hoffnung, die Natur der Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf die Nitrophenyl-β-brompropionsäuren sowie auf die β-Lactone (Einhorn, diese Berichte XVI, 2645 u. ff. und Basler, diese Berichte XVI, 3003) weiter aufzuklären, wurde folgende Arbeit unternommen.

Bevor ich jedoch das eigenthümliche Thema des II. Theiles der Arbeit behandle, möchte ich noch einige Punkte zum I. Theile desselben (diese Berichte XVI, 3003) bemerken:

Der Schmelzpunkt des noch als »β-Alanin« angegebenen Körpers liegt genau bei 166—167° statt 170°.

Gelegentlich der Wiederholung von Versuchen aus dem I. Theile der Arbeit wurden auch die Rückbildungsversuche des β-Lactones aus der *p*-Nitrophenylmilchsäure vermittelst alkoholischen Chlorzinkes oder Phosphorsäureanhydrites in ätherischer Lösung (diese Berichte XVI, 3007) controlirt. Es gelang mir diesmal jedoch nicht wieder, Lacton zurück zu erhalten, sondern es hatten sich hierbei die Ester beziehungsweise Aether der Milchsäure gebildet und beruht meine frühere Angabe wahrscheinlich auf einem Beobachtungsfehler.

Ausserdem möchte ich noch folgende Versuche zur Ergänzung beifügen:

Die *p*-Nitrophenyl-β-brompropionsäure liefert mit der berechneten Menge (1 Molekül) Kalihydrat in der Kälte glatt das Lacton, mit Ueberschuss hauptsächlich *p*-Nitrozimmtsäure.

Das β-Lacton giebt mit wässriger Kalihydratlösung (10 pCt.) selbst in der Wärme fast nur *p*-Nitrophenylmilchsäure.

Das β-Lacton geht mit concentrirter (bei 0° ges.) wässriger Bromwasserstofflösung bei Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt in die Ester der *p*-Nitrophenyl-β-brompropionsäure über.

Einwirkung von Ammoniak und aromatischer Basen auf *p*-Nitrophenyl-*β*-brompropionsäure und das *p*-Nitrophenyl-*β*-Lacton.

Lässt man überschüssiges Ammoniak auf in Wasser oder Alkohol befindliche gebromte Säure oder das *β*-Lacton in der Kälte oder bei gelinder Wärme einwirken, so bildet sich, sowohl in der Ortho- wie Parareihe (s. Einhorn, diese Berichte XVI, 2645 und Basler, diese Berichte XVI, 3003 u. 3005) stets ein und derselbe Körper, gleichviel ob man von der gebromten Säure oder dem Lactone ausgeht. Die Analyse zeigt, dass derselbe durch Aufnahme von 1 Molekül Ammoniak entstanden ist.

Schmelzpunkt 166—167°. Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	52.08	—	51.42 pCt.
H	5.21	—	4.76 »
N	13.56	13.49	13.33 »

Der Körper scheidet sich bei der Darstellung meist in farblosen, dünnen, gezackten, breiten Spiessen ab, besonders aus ammoniakhaltigen Lösungsmitteln, während er aus reinem Wasser sich in kleinen weissen Blättchen abscheidet. (Schmp. 166°).

Aus viel reinem Alkohol krystallisirt er mehr in compacten, weissen Säulen. (Schmp. 166°).

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er in der Kälte fast unlöslich, löslich nur in Eisessig.

In der Wärme löst er sich — namentlich in ammoniakhaltigen Lösungsmitteln — ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

In kalter Soda unlöslich, löst er sich in der Wärme, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder unverändert ab.

Auch von Aetzalkalien wird er in der Kälte nur langsam angegriffen, in der Hitze jedoch zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak und intensiver Gelbfärbung der Lösung.

Diazotirung führt ihn in *p*-Nitrophenylmilchsäure über.

Es gelang mir so wenig wie Einhorn (in der Orthoreihe) Metallsalze oder Salzverbindungen des Körpers zu gewinnen.

Dagegen löste derselbe in heisser, wässriger Lösung Quecksilberoxyd und schied sich beim Erkalten die Verbindung entweder in langen, farblosen Nadeln oder in kurzen, gelblichen, undeutlichen Spiessen ab, die mit Säuren erwärmt wieder die ursprüngliche Amidverbindung (Schmp. 166°) regenerirten.

Ferner gelang es mir (im Gegensatz zu dem Verhalten von Einhorn's Amidverbindung, diese Berichte XVI, 2645) eine Chlor- und Bromwasserstoffverbindung in guten Krystallen zu erhalten, indem ich

die Amidverbindung in der Kälte in wenig concentrirter Säure löste und über Schwefelsäure und Kali die Lösung verdunsten liess.

Nach längerem Stehen schied sich dann die Bromwasserstoffverbindung meist in gut ausgebildeten, farblosen, sargähnlichen Tafeln oder Würfeln aus, die bei 132—135° schmelzen, mit Wasser trübe werden und wieder die Amidverbindung (166°) regeneriren.

Etwas beständiger ist die Chlorwasserstoffverbindung, die entweder in feinen Nadeln oder auch in compacteren Krystallaggregaten erhalten wurde.

Mit Sodalösung wird aus beiden Verbindungen die Amidverbindung zurückgebildet.

Neben diesen Säureverbindungen ist jedoch stets, bei grossem Ueberschuss an concentrirten Säuren, noch etwas Nitrophenylmilchsäure und wahrscheinlich auch *p*-Nitrophenyl-*β*-brompropionsäure nachzuweisen; letztere ist daraus zu schliessen, dass das Rohprodukt der Säureverdindungen mit Sodalösung erwärmt sich trübt und den charakteristischen Styrolgeruch zeigt.

Mit Aetzkali entwickelt das Rohprodukt, namentlich der Salzsäureverbindung, in der Kälte Ammoniak, offenbar in Folge einer theilweisen Abspaltung der Amidgruppe; eine Folgerung, die auch durch die auftretende Milchsäure wahrscheinlich erscheint.

Die ursprüngliche Amidverbindung (166°) giebt in der Kälte mit Aetzkali kein Ammoniak.

Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Amidverbindung, jedoch ohne Salzbildung, sondern es scheiden sich aus der Schwefelsäure kleine, weisse Nädelchen ab, die über 180° schmelzen und kein Ammoniak mehr enthalten.

In verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) löst sich der Körper (166°) bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung und es resultirt eine Säure vom Schmelzpunkt 125—128°; offenbar *p*-Nitrophenylmilchsäure.

Näheres über diesen Process werde ich später bringen.

Auch eine Acetylverbindung wurde dargestellt durch Erwärmen der Amidverbindung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Dieselbe schmilzt zwischen 146—150° und ist in Eisessig, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Spiessen oder Blättchen. In Soda ist sie nicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet
11.64	11.14 pCt.

Vergleicht man nun diese Amidverbindung der Parareihe mit jener von Einhorn (diese Berichte XVI, 2646 u. ff.) als »*β*-Alanin« resp. als »inneres Salz« aufgeführten Verbindung, so drängt sich der Gedanke auf, dass man es mit analogen Körpern der beiden Reihen zu thun

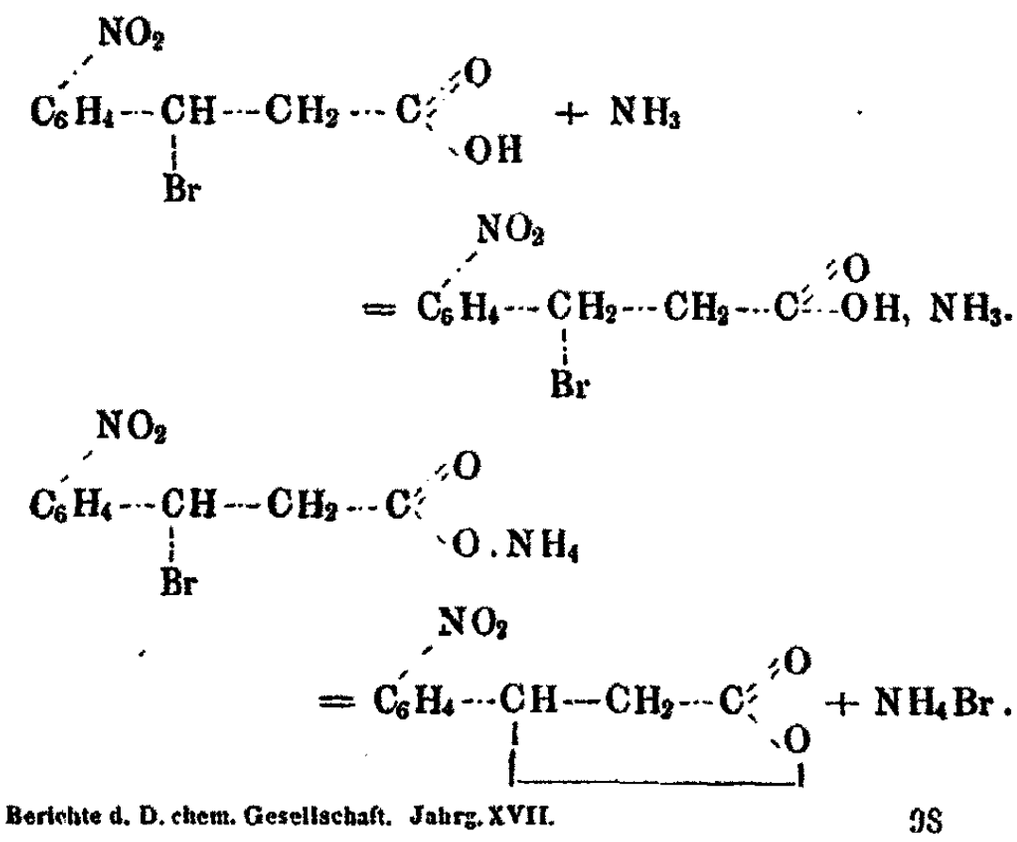
hat, trotz der merkwürdigen von Einhorn angegebenen Thatsache, dass sein Amidkörper sich nicht mit Säuren verbinde.

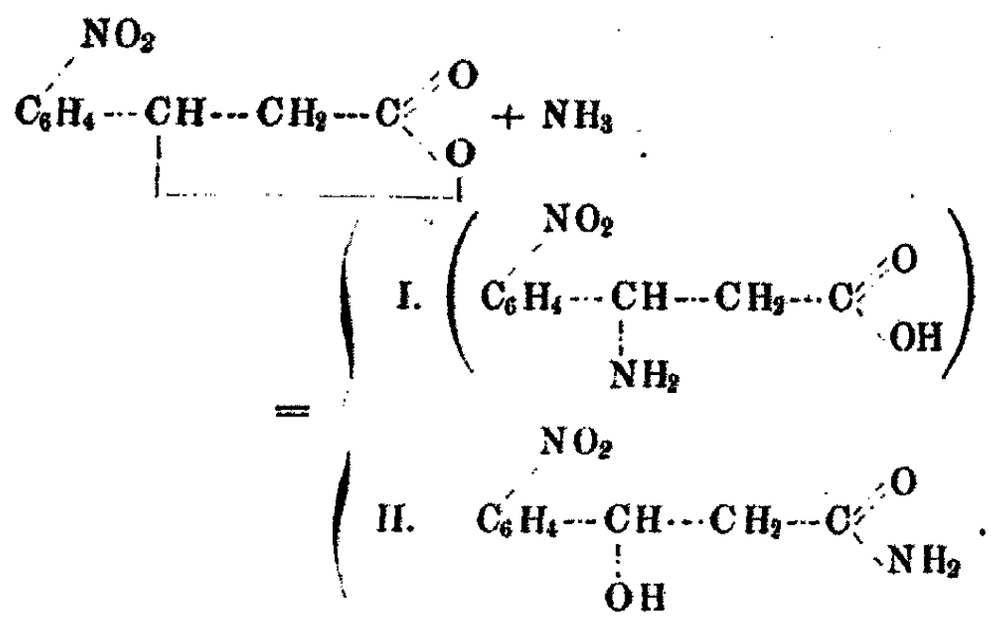
Unter dieser Voraussetzung der Analogie unserer Amidverbindungen möchte ich mir nun erlauben neben den schon angeführten Thatsachen noch folgende Gründe gegen die Auffassung Einhorn's (diese Berichte XVI, 2650 u. ff.), als habe man es hier mit den β-Alaninen resp. den inneren Salzen zu thun, anzuführen. Ich habe vielmehr auf Grund der experimentellen Thatsachen die Ueberzeugung, dass hier einfach die Amide der Nitrophenylmilchsäuren vorliegen. Einhorn selbst kommt ja in Folge des negativen Verhaltens seiner Amidoverbindung gegen Basen und Salze u. s. w. und durch den Vergleich der nicht nitrirten Phenylamidopropionsäure, sowie auf Grund der Bildungsweise der Körper zu dem auch in der Parareihe sich aufdrängenden Schlusse, dass der Körper gar keine Amidosäure sei, sondern ein inneres Salz.

Nun ist mir nicht recht erklärlich, warum Hr. Einhorn — bevor er zu der Hypothese von dem »inneren Salze« greift — die dritte, nächstliegende Möglichkeit, dass sein Körper das *o*-Nitrophenyllactamid sein könne, übersah.

Die von ihm als Wahrscheinlichkeitsgrund angeführte Bildung der Amidoverbindung aus dem Lactone lässt ja doch ebenso gut eine Amidosäure, als ein Säureamid voraussehen! Die Entstehung der Amidverbindung aus der gebromten Nitrophenylpropionsäure ist aber ebenfalls kein Beweis, da sich hierbei intermediär Lacton bilden kann (was ich versuchen werde zu beweisen), auf welches dann das Ammoniak in der Art einwirkt, dass sich das Nitrophenyllactamid bildet.

Zur näheren Erläuterung mögen folgende Gleichungen dienen, die die Phasen des Processes veranschaulichen:





Der einzige triftige Grund für Einhorn's Auffassung ist wohl noch sein Vergleich seines Körpers mit der nicht nitrirten Phenyl-β-amidopropionsäure Posen's (Ann. 195), deren indifferentes Verhalten gegen Basen etc. dem gewöhnlichen Verhalten der Amidosäuren gänzlich widerspricht; denn liefern doch selbst die *p*-Nitrophenyl-α-amidopropionsäure und sogar die *p*-Amido-α-amidopropionsäure gut charakterisirte Metall- und Säureverbindungen (Erlenmeyer, Ann. 219 u. ff.). Allerdings wäre hier wieder die α-Stellung in Betracht zu ziehen.

Ausserdem kann ich den Analogiebeweis Einhorn's so lange nicht als ganz stichhaltig ansehen, als nicht sicher nachgewiesen ist, dass in Posen's Verbindung wirklich eine Amidosäure vorliegt und nicht etwa auch ein Amid der Phenylmilchsäure, das meines Wissens noch nicht dargestellt ist. Ich bin eben mit der Darstellung desselben beschäftigt und hoffe dann vergleichen zu können.

Die Gründe nun, die für ein Nitrophenyllactamid sprächen, dürften sich aus folgendem ergeben:

Durch Einwirkung von Ammoniak in wässriger Lösung oder als Gas, in der Kälte wie in der Wärme, in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Ester der Nitrophenylmilchsäure entsteht derselbe Amidokörper wie aus dem Lacton und der gebromten Säure (Schmp. 166°).

Ein negativer Beweis gegen die Annahme der Bildung einer Amidosäure dürfte in der Thatsache zu erblicken sein, dass es nicht gelingt (nach der doch sonst ziemlich allgemeinen Methode) durch Einwirkung von Ammoniak (unter den verschiedensten Bedingungen) auf den Ester der Nitrophenyl-β-brompropionsäure Ammoniak an Stelle des Broms einzuführen, *sondern stets bildete sich nur der Ester der* *p*-Nitrozimmtsäure.

Lässt man überschüssiges Ammoniak auf ein Salz der gebromten Säure *einwirken, das im Stande ist, Lactonbildung zu veranlassen,* so bildet sich derselbe Körper wie aus dem Lacton (Schmp. 166°).

Es dürfte ferner die Auffassung dieses Körpers als Nitrophenyllactamid noch grössere Wahrscheinlichkeit gewinnen aus den Resultaten der Einwirkung schwächerer Basen, wie z. B. Anilin u. s. w., auf die Nitrophenyl-β-brompropionsäure und das Lacton einerseits, sowie auf die Phenyl-β-brompropionsäure andererseits.

Bei der Einwirkung von Anilin auf die beiden erstgenannten erhält man:

1) Aus der gebromten Nitrosäure: Ein verhältnissmässig beständiges Anilinsalz der Nitrophenyl-β-brompropionsäure; bei überschüssigem Anilin oder in der Wärme entsteht ein Anilinsalz der Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure.

2) Aus dem Lacton erhält man ein seinem ganzen Verhalten und der Analyse nach dem Lactamid analogen Körper, also ein Lactanilid (Schmp. 175—177°), neben geringen Mengen der Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure.

Das Nitrophenyl-β-lactanilid entstand nur aus dem Lacton, nie aus der gebromten Säure.

Insofern unterscheiden sich also die Processe der Einwirkung von Anilin und Ammoniak und höchst wahrscheinlich spielt die Möglichkeit der Lactonbildung hierbei eine wesentliche Rolle.

Während bei dem Ammoniaksalze stets eine intramolekulare Zersetzung stattfindet, ist dies bei dem Anilinsalze thatsächlich nicht der Fall.

Bei der Einwirkung von Anilin auf den Ester der gebromten Säure entsteht der Ester der Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure.

Man sieht, die Processe der Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die gebromten Säuren resp. Ester verlaufen gegen Erwarten nicht analog und liegt aus den gegebenen Thatsachen der Grund nahe die Lactonbildung mit als Grund dieser Verschiedenheit in der Wirkung zu betrachten, soweit die gebromten Säuren in Betracht kommen.

Vorgreifend will ich gleich hier bemerken, dass auch die nicht nitrirte Phenyl-β-brompropionsäure mit Anilin solche der nitrirten Säure ganz analoge Körper giebt. Näheres hierüber später.

Ausser oben angeführten Gründen gegen eine Amidosäure und für ein Säureamid dürfte noch die leichte Zersetzlichkeit, d. h. Abspaltung von Ammoniak, durch Alkalien (10 pCt.) sowie concentrirte Säuren in der Kälte und verdünnte Säuren (Schwefelsäure 1 : 4) beim Erhitzen sein, sowie ferner das negative Verhalten gegen die für Amidosäuren sonst charakteristischen Agentien.

Die Diazotirung, die auch Einhorn (diese Berichte XVI, 2647) anführt, beweist natürlich nichts, ebenso wenig die oben erwähnten Säureverbindungen; auffallend wäre höchstens ihre Unbeständigkeit.

Ich hoffe noch weiteres Beweismaterial durch das Studium der Einwirkung von anderen aromatischen Basen auf die nitrirte und nicht nitrirte Phenyl-β-brompropionsäure zu finden.

Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrophenyl-β-brompropionsäure.

I. Bei Ueberschuss von Anilin und in der Kälte. 9 g gebromte Säure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der erkalteten Lösung 6.2 g Anilin zugegeben. Nach etwa 2 Minuten begann die Ausscheidung weisser, concentrisch gruppirter Nädelchen in der orangegelben Lösung. Nach 6—10stündigem Stehen wurde abfiltrirt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, gut abgepresst und über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Der Körper zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, sondern im Capillarrohre wurde er zuerst bei circa 150—160° grün, dann sublimirte ein fuchsinrother Körper. Dieses Verhalten, sowie die Thatsache, dass derselbe stark bromhaltig war, und die Unmöglichkeit ihn durch Umkrystallisiren, wobei er sich stets veränderte und dunkler färbte, reiner und besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, liessen vermuthen, dass derselbe einfach das Anilinsalz der gebromten Säure sei. Die Analyse und das sonstige Verhalten bestätigten dies.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
C	49.04	49.42	49.71	pCt.
H	4.08	4.30	4.35	»
N	7.62	7.72	—	»

Mit verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, spaltet er sich in Anilin und die gebromte Säure. Auch mit Wasser wird er zersetzt. In Soda und Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe unter Bildung von Salzen der unten zu besprechenden *p*-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure. Der hierbei stattfindende Prozess könnte nun entweder so verlaufen, dass sich intermediär Lacton bildet, oder dass das Brom mit dem Anilinrest den Platz tauscht und der gebildete Bromwasserstoff mit dem überschüssigen Alkali sich vereinigt.

Dass keine Latonbindung intermediär stattfindet, dürfte aus Folgendem erhellen.

1) Löst man die gebromte Säure in der gerade nöthigen Menge Ammoniak (oder auch Soda, Aetznatron), filtrirt rasch und setzt nun überschüssiges Anilin zu, so scheiden sich nach einiger Zeit die gelben charakteristischen Nadeln des Ammoniaksalzes der Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure aus, während bromwasserstoffsaures Anilin in Lösung ist.

2) Wenn wirklich Lacton gebildet worden wäre, so müsste sich noch der als Lactanilid (Schmp. 176°) bezeichnete Körper finden, der sich stets aus dem Lacton mit der grössten Leichtigkeit bildet; dem ist jedoch nicht so.

3) Lässt man Anilin auf den gebromten Ester der β-Nitrophenylpropionsäure einwirken, so entsteht, wie ich schon oben kurz erwähnte, schon in der Kälte bei längerem Stehen, rascher in gelinder Wärme der Ester der *p*-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure (Schmp. 78°).

Im alkoholischen Filtrat der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die gebromte Säure befindet sich neben weiteren geringen Mengen des oben angeführten Anilinsalzes noch das ziemlich unbeständige Anilinsalz der *p*-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure, das man, wenn auch schwer, in kleinen gelben Nadeln von Schmp. 70—72° erhalten kann.

Alle diese Anilinverbindungen haben die sehr unangenehme Eigenschaft, beim Umkrystallisiren als Oel wieder auszufallen, gerade wie die Phenylmilchsäure und ihre Derivate. Man muss daher aus vielen und verdünnten Lösungsmitteln umkrystallisiren.

Zur Darstellung der *p*-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure.

Am besten verfährt man in der Art, dass man entweder die *p*-Nitrophenyl-β-brompropionsäure in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und dann zu der rasch erkalteten Lösung die berechnete Menge Anilin zugiebt, 6—12 Stunden stehen lässt und das gebildete Anilinsalz der gebromten Säure, wie oben angegeben, weiter umwandelt, oder indem man in Alkohol (absolut) gelöste gebromte Säure mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade schwach erwärmt, dann in Wasser giesst, mit Essigsäure das überschüssige Anilin entfernt und schliesslich aus viel verdünntem Sprit oder Essigsäure umkrystallisirt. NB. In den essigsauren Mutterlaugen ist noch ziemlich viel von der Säure enthalten.

Aus Alkohol scheidet sich die freie Säure in gelben Spiessen, aus Essigsäure in mehr säulenartigen breiten, orangengelben Krystallen. Schmp. 120—122°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	62.93	63.20	63.41	pCt.
H	4.89	4.59	4.99	»
N	9.71	9.80	—	»

Die Säure ist in Alkohol ziemlich leicht löslich in der Kälte; leicht in der Wärme, ebenso in Benzol, schwer in heissem Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure, leicht in warmem Chloroform, Aether,

schwer in Ligroïn; sie schmilzt unter Wasser. Die Säure bildet wohl charakterisirte gelbe Salze, von denen besonders das Ammoniaksalz charakteristisch ist. Es scheidet sich in gelben, seideglänzenden, weichen Nadeln aus (Schmp. 150—156°), die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, und in Alkohol löslich sind, schwerer in Aether; in ammoniakhaltigem Wasser sind sie leichter löslich, als in reinem.

Auch mit Säuren bildet dieselbe gut krystallisirende, jedoch schon durch reines Wasser zersetzliche Salze.

So ein salzsaures Salz, das man in langen, meist etwas röthlich gefärbten Blättchen erhält.

Das bromwasserstoffsaure, sowie das schwefelsaure Salz krystallisiren in kleinen lichtbrechenden Säulchen.

Mit reinem Wasser wird aus allen diesen Säureverbindungen die freie Säure (122°) regenerirt. Diese leichte Zersetzbarkeit, sowie die Unfähigkeit, ein essigsaures Salz zu bilden, dürfte für die Imidogruppe in den Verbindungen sprechen.

Die Stickstoffbestimmungen des Ammoniaksalzes ergaben:

Berechnet	Gefunden	
13.8	14.18	13.95 pCt.

Durch Esterificiren der gelben Säure (122°) erhält man denselben Körper, der durch Einwirkung von Anilin auf den Aethylester der gebromten Säure entsteht (Schmp. 78°). Er krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten orangengelben, würfelartigen Krystallen und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich. Er bildet mit Säuren, wie es scheint, keine Salze.

Anilin auf das *p*-Nitrophenyl-β-Lacton.

Lässt man Anilin auf festes oder in Lösung befindliches Lacton einwirken, so erhält man in der Kälte wie in der Wärme der Hauptmenge nach einen sich aus der intensiv orangegelben Lösung in Blättchen ausscheidenden Körper vom Schmp. 176—178° neben geringeren Mengen der oben besprochenen *p*-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure resp. deren Anilinsalz.

Die Analyse ergab, dass der Körper (176°) durch Aufnahme von 1 Molekül Anilin entstanden war.

Sein ganzes Verhalten, namentlich die Indifferenz gegen Alkalien in der Kälte, wovon er nicht gelöst wird, während er in der Wärme zersetzt wird unter intensiver Gelbfärbung, sowie die Analyse lassen auf das dem Nitrophenyllactamid analoge Nitrophenyllactanilid schliessen.

Wie jenes bildet auch dieses mit Säuren (concentrirten in der Wärme oder in wasserfreien Lösungsmitteln) durch Wasser leicht zersetzliche Verbindungen, wobei das ursprüngliche Anilid zurückgebildet wird.

Mit Aetznatron (10 pCt.) erwärmt tritt eine ganz ähnliche Erscheinung auf wie bei dem Lactanilid; nämlich eine intensive Gelbfärbung der Lösung.

Durch Diazotirung tritt Phenol auf neben einer Säure, die höchst wahrscheinlich *p*-Nitrozimmtsäure ist.

Der Körper ist in Wasser (kalt) unlöslich, kaum löslich in heissem, sowie in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich schwer in heissem Alkohol, aus dem er sich bei grossem Ueberschuss in kleinen Spiessen, sonst in weissen Blättchen abscheidet.

Aus heissem Eisessig, in dem er leicht löslich ist, scheidet er sich in kleinen farblosen Spiessen (gezackten Blättchen) vom Schmp. 176° aus.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird im Anschluss an die Einwirkung anderer aromatischer Basen (wie Toluidin, Diphenylamin, Dimethylanilin und Benzidin) auf die gebromten Phenylpropionsäuren und das *p*-Nitrophenyl-β-lacton fortgesetzt.

Eine ausführliche Abhandlung der gesammten Arbeit beabsichtige ich seiner Zeit in den Annalen zu publiciren.

Ludwigshafen a./Rh. im Juni 1884.

---

359. C. Böttinger: Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Triacetylgallussäure haben Nachbaur (Jahresber. 1857, 312) und Hugo Schiff (Ann. Chem. Pharm. 163, 210) berichtet. Wie ich aus Beilstein's Handbuch ersehe, die Originallitteratur steht mir nicht zur Verfügung, hat das, was ich im Nachfolgenden mittheile, mit den Angaben jener Gelehrten nichts zu thun.

1. Krystallwasserhaltige Gallussäure löst sich in überschüssigem kaltem Essigsäureanhydrid nicht auf. Beim Erwärmen des Gemisches im Trockenraum des Wasserbades erfolgt allmählich Lösung. Nach zweistündigem Digeriren ist die Gallussäure verschwunden, nach sechsstündigem Erwärmen ist deren Acetylverbindung in reichlicher Menge erzeugt. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser in langen, farblosen prismatischen Krystallen ab, welche langsam erhitzt, bei 165—166° schmelzen. Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Essigäther und farblos in verdünnter, kalter, wässriger Soda, natürlich auch in Natronlauge aber zur gelbbraunen Flüssigkeit. Während die Gallussäure von gelber Salpeter-

säure, wenn diese auch mit Wasser verdünnt ist, rasch oxydirt wird (in starker Verdünnung entsteht eine rothe Lösung), löst sich die Acetylgallussäure ganz ruhig in der verdünnten Salpetersäure, zeigt also ein Verhalten, welches die Gewinnung von Nitroderivaten der Gallussäure voraussehen lässt. Die alkoholische Lösung der Acetylgallussäure wird weder von wässrigem, essigsauren Blei (bei Zusatz von viel Alkohol scheiden sich weisse Flocken ab) noch von salpetersaurem Silber gefällt; kocht man die mit Höllenstein versetzte alkoholische Lösung der Acetylgallussäure, so erfolgt keine Reduktion, diese erfolgt aber rasch, wenn dem Gemisch einige Tropfen Bleiacetat zugefügt werden und nochmals aufgekocht wird. Die Acetylgallussäure schmilzt beim Erhitzen im Reagenzrohr und zersetzt sich nachher unter Ausgabe von Essigsäure u. s. w. und gelben Dämpfen. Schon beim Erhitzen auf 100° erleidet sie ohne Formänderung Gewichtsverlust; so nach halbstündigem Erhitzen 2.55 pCt., nach einstündigem Erhitzen 2,93 pCt.

0.4145 g Substanz lieferten 0.2343 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 43.80 pCt. Acetyl. Berechnet für Triacetylgallussäure 43.581 pCt. Acetyl.

2. Bei 120° entwässerte Gallussäure löst sich zwar scheinbar ebenfalls nicht in kaltem Essigsäureanhydrid aber rascher darin als die krystallwasserhaltige Säure unter den oben angegebenen Bedingungen und wird leicht acetylirt; aber es entstehen zwei Acetylderivate, der vorhin beschriebene Körper und ein diesem in den Eigenschaften nahezu entsprechender, welcher sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser zunächst in flüssiger Form und vor dem andern ausscheidet. Man giesst die überstehende wässerige Flüssigkeit rasch ab und ersetzt sie wiederholt durch frisches Wasser, indem damit zugleich die erst breiig, dann fest werdende Substanz durchgeknetet wird. Das so gewonnene, weisse krystallinische Produkt löst sich nicht so leicht in Alkohol wie der oben beschriebene Körper, schmilzt schon unter vorherigem Erweichen bei 151° und löst sich auch nur allmählich in kalter verdünnter Soda, kurzum steht nahe dem Pentacetyltannin und enthält nahezu die diesem zukommende Menge Acetyl (40.4 pCt.), denn 0.421 g Substanz lieferten 0.2243 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 41,28 pCt. Acetyl.

3. Das krystallisirte Tannin, welches von kalter gelber Salpetersäure viel langsamer angegriffen wird als die Gallussäure, löst sich schon in kaltem Essigsäureanhydrid völlig und wird beim Erwärmen in dieser Lösung im Wasserbad ziemlich rasch acetylirt. Das Pentacetyltannin, welches nach Schiff bei 137° schmilzt, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Essigäther, aber nur ganz allmählich in kalter, verdünnter, wässriger Soda. Das Rohprodukt wird beim Zerreiben mit verdünnter Soda schnell krystallinisch und kann so

leicht gereinigt werden. Beim Erhitzen im Reagenzrohr giebt es, wie das Tannin unter Anderen, wenn auch nicht so reichlich gelb gefärbte Dämpfe.

Diese vorausgeschickten Bemerkungen sind zum Verständniss des Nachfolgenden erforderlich.

4. Nachdem ich im Brom ein Reagens zum Nachweise der Rindengerbstoffe erkannt hatte, welches nur bei einigen aus Südfrankreich stammenden Rindenextrakten? versagt (diese liefern mit Brom unbeträchtlichere Fällung), hielt ich es für geboten, auch andere Gerbematerialien zu untersuchen. Ich wählte zunächst Stoffe, welche von Julius Löwe (Z. f. anal. Chemie 14, 56) bereits untersucht worden sind und reihte einige andere an.

Nach Löwe's und Anderer Untersuchungen musste ich auf die Gegenwart von Ellagengerbsäure, Tannin (und Gallussäure) Rücksicht nehmen, denn nur diese Stoffe sind bis jetzt in den wässrigen Auszügen als gerbende Materialien vorgefunden worden. Ich untersuchte: Dividivi, Algarrobilla, Vallonea und Knoppern. Aus den wässrigen Auszügen der drei erstgenannten Gerbematerialien setzt sich viel Ellagsäure ab, kenntlich an der rothen Reaction mit gelber Salpetersäure. Werden die wässrigen Auszüge der Algarrobilla, Dividivi, Knoppern mit concentrirter Salzsäure versetzt, so entstehen besonders in den beiden ersten Brüchen dicke, gelbe, flockige Fällungen, welche beim Erwärmen teigig werden. Vallonenauszug scheidet erst nach halbstündigem Erwärmen mit Salzsäure im Wasserbad Flocken aus, die sich rasch vermehren. Schüttelt man die Flüssigkeiten, ohne Berücksichtigung des darin befindlichen Niederschlags, mit Essigäther aus, verdunstet diesen, acetylirt den gelben Rückstand, so lässt sich durch geeignete Behandlung des Acetylderivates leicht etwas farbloses, krystallisirtes Pentacetyltannin gewinnen. Dieses gewinnt man am reichlichsten aus Sumachauszug.

Die filtrirten wässrigen, klaren Auszüge der genannten Materialien werden (nach gutem Absitzen) im Wasserbade verdampft. Dividivi und Algarrobillaauszug schäumt stark beim Verdampfen. Sobald der Schaaleninhalt die Beschaffenheit angenommen hat, dass er beim Erkalten erstarrt und zerrieben werden kann, nimmt man die Schaalen vom Wasserbade. Die gepulverten Rückstände des Dividiviextraktes sind braungelb, des Algarrobillaextraktes gelb, des Vallonenextraktes gelblich grau, des Knoppernextraktes braun. Sie geben beim Behandeln mit gelber Salpetersäure röthliche Flüssigkeiten, die Reaktion ist aber nicht sehr deutlich.

Die Rückstände lösen sich in überschüssigen, kaltem Essigsäureanhydrid nicht. Wird im Trockenschrank des Wasserbades erwärmt, man verwende 6 g des Rückstands, so erfolgt allmählich Lösung und Acetylirung. Nur Knoppern lassen einen geringen Rückstand, welcher

von der Lösung abfiltrirt und mit Essigsäureanhydrid abgewaschen wird. Die Lösungen werden nach achtstündigem Erhitzen in Wasser eingetragen, die abgeschiedenen allerdings dunklen Acetylverbindungen mit Wasser gehörig ausgewaschen, getrocknet, nachher ausgezogen:

1) mit kaltem Alkohol; 2) mit einem kalten Gemisch von drei Theilen Alkohol und einem Theil Essigäther, 3) mit Essigäther. Der verbleibende, nur bei Knoppern nicht unbeträchtliche Rückstand werde mit 4) bezeichnet.

Die Auszüge werden vorsichtig verdampft und der Acetylgehalt der Rückstände bestimmt.

Die Fraktionen 1 waren der Menge nach unbedeutend. Die hierher gehörigen Stoffe lösten sich schon in verdünnter Soda, gaben mit Eisenchlorid noch blaue Farbenreaktion, enthielten also noch freie Hydroxylgruppen, konnten durch erneutes Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Stoffe umgewandelt werden, die keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid gaben, aber theilweise auch die Löslichkeit in kaltem Alkohol eingebüsst hatten, so insbesondere Vallonen.

Die Fraktionen 2 und 3 (diese Letztere das überwiegende Hauptprodukt) sowie 4 lösen sich nicht in verdünnter kalter Soda, leicht in verdünnter Natronlauge. Sie lösen sich in gelber Salpetersäure ruhig auf. Beim Erhitzen im Reagenzrohr schmelzen die Verbindungen, blähen stark auf, geben aber keine gelbgefärbten Dämpfe. Die Stoffe[1]) 4 von Dividivi und Algarobilla sind weiss, lösen sich in verdünnter Natronlauge mit schön violettrother beständiger Färbung.

In folgender Tabelle führe ich den Acetylgehalt der einzelnen Stoffe und Fraktionen auf:

Bezeichnung	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion	IV. Fraktion
Algarrobilla . . .	Zur Bestimmung	41.03	43.9 gelbes Pulver	40.48
Dividivi	unzureichende	43.86	43.19 gelbes Pulver	unzureichende Menge
Vallonea	Menge	38.5	44.1 weisses Pulver	—
Knoppern	28.85 giebt mit Eisenchlorid Reaction	33.25	43.8 gelbes Pulver	33.88

Aus Vorstehendem muss geschlossen werden, dass das Hauptprodukt (Fraktion 3) wesentlich eine und dieselbe Substanz ist, welche

[1]) Stehen diese in Beziehung zum Hexaoxydiphenyl?

sowohl der Acetgallussäure als auch dem Acettannin nahe steht, aber mit diesen Stoffen nicht identisch ist. Der gefundene Acetylgehalt entspricht dem der Acetylgallussäure, die Eigenschaften bis auf wenige dem Acettannin. Die Abscheidung der Muttersubstanz [1]) (aus der Magnesiaverbindung durch Behandeln mit Salzsäure, Ausschütteln mit Essigäther) wird die nächste Aufgabe sein.

Worms, 17. Juni 1884.

360. Ad. Lieben und L. Haitinger: Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die kürzlich publicirten Arbeiten Ost's [2]) über stickstoffhaltige Derivate der Meconsäure veranlassen uns, aus der Untersuchung über Chelidonsäure, die uns seit längerer Zeit beschäftigt, schon jetzt Einiges mitzutheilen. Denn seitdem Ost erkannt hat, dass sein hypothetisches Pyridon C_5H_5ON, das er der Betrachtung der stickstoffhaltigen Derivate der Meconsäure zu Grunde legt, nichts anderes ist als das von uns aus Chelidonsäure resp. Ammonchelidonsäure erhaltene Oxypyridin, berühren sich die beiden Arbeitsgebiete so nahe, dass ein Zusammentreffen leicht erfolgen kann.

Wir haben festgestellt, dass dasselbe methylirte Derivat des Oxypyridins in folgenden verschiedenen Weisen erhalten wird:

1. durch Behandlung von Oxypyridin mit Jodmethyl und Kali;
2. durch blosse Einwirkung von Jodmethyl auf Oxypyridin und darauf folgende Behandlung mit feuchtem Silberoxyd;
3. durch Erhitzen von Methylammonchelidonsäure.

Das Produkt $C_5H_4(CH_3)ON$ ist eine krystallinische, sehr zerfliessliche Substanz, die ein gut krystallisirendes Chloroplatinat und mit Brom eben dasselbe bei 192° schmelzende Substitutionsprodukt $C_5H_2Br_2(CH_3)ON$ liefert, das wir früher durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Dibromoxypyridin erhalten haben.

Die oben erwähnte Methylammonchelidonsäure ist eine der Ammonchelidonsäure sehr ähnliche krystallinische Säure, welche (ganz ähnlich wie Ammonchelidonsäure durch Einwirkung von Ammoniak) durch

---

[1]) Bis jetzt konnte ich nur Gallussäure und eine nicht krystallisirte Substanz nachweisen.

[2]) Journ. f. pr. Ch. 29, p. 57 und 378.

Einwirkung von Methylamin auf Chelidonsäure erhalten wird. Sie zerfällt beim Erhitzen genau wie Ammonchelidonsäure und liefert Kohlensäure und methylirtes Oxypyridin als Spaltungsprodukte.

Aehnlich Methylamin wirkt auch Anilin auf Chelidonsäure ein und liefert eine Phenylammonchelidonsäure. Dagegen ist es sehr bemerkenswerth, dass Dimethylamin eine vom Ammoniak und den primären Aminen ganz verschiedene Einwirkung zeigt. Es wirkt nur als basischer Körper und zerlegt ähnlich den starken Mineralbasen die Chelidonsäure in Oxalsäure und Aceton.

Phenylhydrazin dagegen scheint eher eine den primären Aminen ähnliche Einwirkung zu üben. Es liefert mit Chelidonsäure sowohl als mit jener neuen Säure, die durch Einwirkung von Basen in der Kälte aus Chelidonsäure entsteht, Reaktionsprodukte, die mit Salzsäure kein Phenylhydrazin abspalten.

Wir enthalten uns vorläufig jeder theoretischen Diskussion, da es uns zweckmässiger scheint, eine solche erst in unserer Abhandlung nach Darlegung unserer sämmtlichen Resultate vorzunehmen.

---

361. A. Bernthsen und J. Traube: Butylacridin und Acridylbenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Seit den letzten Mittheilungen von F. Bender und dem Einen von uns über die Acridine ist das Studium dieser interessanten Körperklasse von uns gemeinsam weiter geführt worden. Einerseits wurden über das schon beschriebene Phenylacridin weitere Erfahrungen (zumal über seine Nitrirung und Sulfonirung) gesammelt, und weitere Versuche zur Oxydation des Methylacridins ausgeführt, andererseits wurde die allgemeine Anwendbarkeit der zu Acridinen führenden synthetischen Reaktion durch Darstellung des Butylacridins und der Acridylbenzoësäure aus Valeriansäure resp. Phtalsäure und Diphenylamin dargethan. Da eine ausführliche Mittheilung über die seitherigen Untersuchungen in den Annalen der Chemie binnen Kurzem erscheinen wird, so sei hier kurz nur über die beiden letztgenannten Acridine berichtet.

Butylacridin, $C_{13}H_8N(C_4H_9)$, wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Valeriansäure und Diphenylamin (je 30 g) mit Chlorzink (je 50 g) während 20 Stunden auf schliesslich 200—220° erhalten. Die Schmelze wird öfters mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt

und das gebildete Sulfat des Butylacridins vom Diphenylamin auf Grund der kaum basischen Eigenschaften des letzteren getrennt. Durch Versetzen der geeignet gereinigten Lösungen mit Alkali wurde die Hauptmenge des entstandenen Acridins als bräunliche, klebrig-harzige Masse abgeschieden. Beim Auflösen derselben in verdünnter Salzsäure und Einengen der Lösung resultirte dann das salzsaure Butylacridin in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

	Ber. für $C_{17}H_{17}N,HCl$	Gefunden
Cl	13.06	13.29 pCt.

Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden, braungelben, prismatischen und säulenförmigen Krystallen, aus Alkohol in sehr regelmässig ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Formen; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether nur spurenweise. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen zeigen bei starker Verdünnung schön blaugrüne Fluorescenz. Es schmilzt bei 191°. Bei längerem Liegen über Schwefelsäure und beim Erhitzen des Salzes auf 110° findet eine theilweise Dissociation statt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Das salpetersaure Butylacridin, $C_{17}H_{17}N,HNO_3$, wurde aus der heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Butylacridins durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in schönen, hellgelben, seideglänzenden, centimeterlangen Nadeln oder auch in dickeren, glasglänzenden, orangegelben Säulen.

Diese Krystalle wurden, bei 80° getrocknet, analysirt.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N,HNO_3$	Gefunden
N	9.73	9.48 pCt.

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leicht löslich. Jedoch findet bei der Lösung in reinem Wasser eine partielle Dissociation statt. In Alkohol löst es sich leicht mit schön grüner Fluorescenz auf und krystallisirt aus dieser Lösung in Nadelbüscheln. In Aether ist es unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 139°.

Das Chromat des Butylacridins, $C_{17}H_{17}N,H_2CrO_4$, wurde durch Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des Nitrats mit saurem chromsaurem Kali in orangerothen, krystallinischen Nadeln erhalten.

	Ber. für die Formel $C_{17}H_{17}N,H_2CrO_4$	Gefunden
Cr	14.85	15.33 pCt.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter jedoch unter theilweiser Zersetzung in heissem Alkohol. Oberhalb 100° schmilzt es unter Acridinentwicklung. Auch an der Luft findet allmähliche Zersetzung statt.

Das freie Butylacridin wurde aus der wässerigen Lösung des reinen salzsauren, als auch salpetersauren Salzes durch Ammoniak entweder als scheinbar fester, weisser, flockiger Niederschlag erhalten, oder als harzige, weisse Masse, die beim Kneten mit Wasser fest wurde. Beim Trocknen über Schwefelsäure fand sehr bald Braunfärbung und theilweise Verharzung der Substanz statt.

Krystallisationsversuche erwiesen sich als vergeblich. Bei der Destillation der Base ging sie in die Vorlage als gelbes, zähes Oel über, welches sehr allmählich partiell krystallinisch erstarrte. Durch Säuren liessen sich aus der erhaltenen Base wieder leicht die betreffenden Salze in reinem Zustande darstellen.

Durch Zusatz von überschüssigem Zinkstaub zu der salzsauren Lösung des Butylacridins tritt unter Entfärbung der Lösung sehr schnell Reduktion ein, und es findet sich das entstandene, in Säuren unlösliche Hydroprodukt niedergeschlagen beim Zink. Durch Extraktion des Zinks mit heissem Alkohol wurde das Hydrobutylacridin, $C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$, in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, welche bei 90—92° schmolzen und in kaltem Alkohol wenig, dagegen in Aether leicht löslich waren. Dem Umstande, dass beim Trocknen über Schwefelsäure unter Bräunung eine geringe Zersetzung stattfand, dürfte es zuzuschreiben sein, dass die Analyse keine genau stimmenden Werthe ergab.

	Ber. für die Formel $C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$	Gefunden
C	86.08	85.47 pCt.
H	8.02	8.22 »

Acridylbenzoësäure, $C_{13}H_8N.C_6H_4.CO_2H$. 30 g Phtalsäureanhydrid wurden mit 45 g Diphenylamin und 75 g Chlorzink 10—14 Stunden lang auf 180—200° (oder kürzere Zeit auf 210—230°) erhitzt. Aus der dunkelgrün gefärbten Schmelze liess sich durch Extraktion mit heissem Alkohol, Fällen mit Wasser, Ausziehen (auch des von Alkohol nicht gelösten Theils) mit Natronlauge, Uebersättigen der verdünnten, siedenden Lösung mit Salzsäure und Filtriren eine Substanz in gelben, körnigen Kryställchen gewinnen, welche in geeigneter Weise weiter gereinigt, bei der Analyse sich als salzsaure Acridylbenzoësäure, $C_{20}H_{13}NO_2$, HCl, erwies:

	Ber. für $C_{20}H_{13}NO_2$, HCl	Gefunden
Cl	10.58	10.34 pCt.
N	4.17	4.46 »

Diese Verbindung ist in heissem Wasser wenig, leichter, immerhin aber noch schwer löslich in heisser Salzsäure. Sie krystallisirte aus dieser Lösung meist in kleinen, gelben Nadeln, seltener in Tafeln.

Die stark verdünnte wässerige oder salzsaure Lösung zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz. In heissem Alkohol löst sich die Säure

ziemlich schwer und krystallisirt aus dieser Lösung in prismatischen Formen. In Aether ist sie wenig, in Chloroform und Benzol sehr wenig löslich. Sie schmilzt bei 163° unter Zersetzung.

Verdünnte Natronlauge löst die gelben Krystalle der Säure sehr leicht zu einer Flüssigkeit, die bei starkem Verdünnen mit Wasser durch eine prachtvolle himmelblaue Fluorescenz, ähnlich der der Chininsalze, ausgezeichnet ist. Das entstandene, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Natriumsalz der Acridylbenzoësäure wurde krystallisirt erhalten durch Zusatz von concentrirtem Natron zu der heissen Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge bis zur beginnenden Trübung. Es krystallisirte beim Erkalten in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen oder centimeterlangen Nadeln aus, welche ihrer grossen Löslichkeit wegen übrigens nicht ganz von anhaftender Lauge befreit werden konnten und daher bei der Analyse einen etwas zu hohen Natriumgehalt zeigten.

	Ber. für die Formel $C_{20}H_{12}NO_2Na$	Gefunden
Na	7.16	8.00 pCt.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches schon theilweise beim Stehen über Schwefelsäure entweicht, und dessen Menge mindestens $1^1/_2$ Molekülen entspricht.

Die freie Acridylbenzoësäure (Phenylacridincarbonsäure) wird dargestellt durch vorsichtiges Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure oder Essigsäure, zweckmässiger aber durch Versetzen jener Lösung mit saurem chromsaurem Kali. Der entstehende gelbe, krystallinische Niederschlag erwies sich als chromfreie Acridylbenzoësäure. Er wurde, bei 100° getrocknet, analysirt.

	Ber. für die Formel $C_{20}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	80.26	79.98	—	pCt.
H	4.34	5.10	—	»
N	4.68	—	4.92	»

Die Acridylbenzoësäure wurde meist erhalten als gelbes, krystallinisches Pulver; bei sehr langsamer Krystallisation wurden grössere Prismen beobachtet. Sie löst sich leicht in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in Alkalien und in Barythydrat.

Die sauren Lösungen zeigen in grosser Verdünnung grüne, die alkalischen rein blaue Fluorescenz. In kochendem Wasser ist die Säure fast unlöslich, leichter in siedendem Alkohol, aus welchem sie in Nadeln krystallisirt. In Aether, Chloroform und Benzol ist sie ebenfalls sehr wenig löslich. Sie blieb beim Erhitzen auf 300° unverändert. Bei höherem Erhitzen — auch des Natriumsalzes oder der Salzsäureverbindung — tritt Entcarboxylirung unter Bildung von Phenylacridin ein. Das Silbersalz wurde als gelbweisser, flockiger Nieder-

schlag, das Kupfersalz als schön blattgrüne, flockige Fällung erhalten; beide sind in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich.

Die Bildung der Acridylbenzoësäure erfolgt offenbar analog dem Phenylacridin nach folgender Gleichung:

$$NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = N\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}C\cdots C_6H_4\cdots CO_2H + 2\,H_2O.$$

Auch die Acridylbenzoësäure lässt sich in eine Hydroverbindung, Hydroacridylbenzoësäure, $C_{20}H_{15}NO_2$, überführen, besonders leicht, wenn man ihre Lösung in überschüssigem Natron mittelst Zinkstaub reducirt. Aus der vom Ueberschuss des letzteren abfiltrirten Lösung wird sie durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in siedendem Alkohol leicht löst, beim Erkalten wird sie daraus in farblosen Blättchen erhalten, die sich leicht wieder unter Bräunung zu Acridylbenzoësäure oxydiren. Sie hat, wie alle bisher dargestellten Hydroacridine, keinen basischen Charakter mehr und zeigt daher nur saure Eigenschaften.

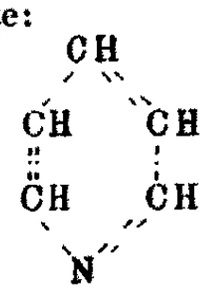
Heidelberg, im März 1884.

---

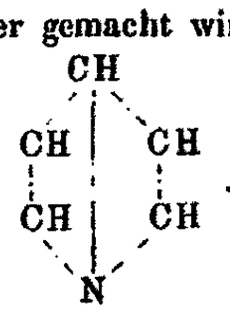
362. A. Hantzsch: Zur Constitution des Pyridins.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Während man bis vor Kurzem die Constitution des Pyridins im Sinne der Strukturchemie fast allgemein durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen glaubte:

1. 

sind in der letzten Zeit von verschiedenen Forschern Thatsachen aufgefunden worden, durch welche eine Modifikation derselben in folgendem Sinne wahrscheinlicher gemacht wird:

2. 

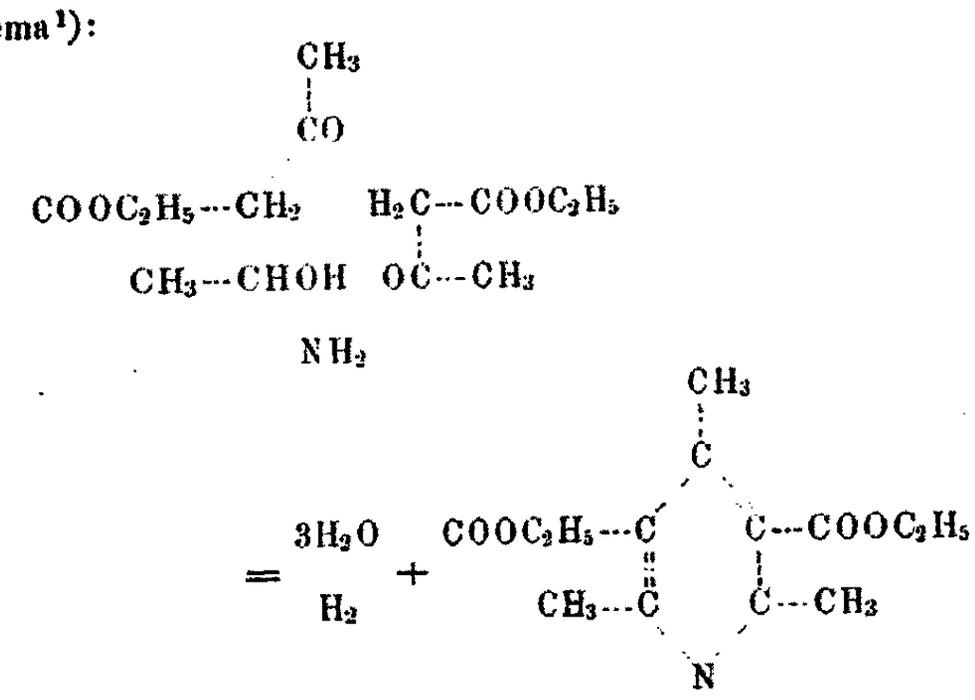
Diese letztere Formel soll — von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome vorläufig abgesehen — im wesentlichen Unterschiede von ersterer ausdrücken, dass das Stickstoffatom des Pyridins nicht nur mit zwei, sondern mit drei Methinradikalen in Verbindung stehe.

Diese immerhin noch offene Frage konnte möglicherweise durch ein genaueres Studium der Synthese von Pyridinverbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Entscheidung näher gebracht werden. Hierbei bildet sich, wenn man als Prototyp für letztere Substanzen, das Acetaldehydammoniak, den folgenden Betrachtungen zu Grunde legt, aus 1 Molekül desselben und 2 Molekülen Acetessigäther zunächst durch Austritt von 3 Molekülen Wasser eine eigenthümliche Hydroverbindung, und dann aus dieser durch Verlust zweier Wasserstoffatome ein ächtes Pyridinderivat, der Collidindicarbonsäureäther. Ich habe nachgewiesen, dass hierbei aus den in Reaktion tretenden Körpern sämmtliche Wasser- und Sauerstoffatome mit Ausnahme derer der 3 Methyle und der 2 äthylirten Carboxyle herausgenommen werden:

$$CH_3 . CH \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + 2CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$$

$$= C_5N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + 3H_2O + H_2$$

und veranschaulichte dies, lediglich um dabei zu zeigen, in welcher Weise die betreffenden Kohlenstoffatome mit dem einen Stickstoffatom zu dem für die Pyridinverbindungen charakteristischen Atomcomplex C_5N möglicherweise zusammentreten könnten, vorläufig durch folgendes Schema[1]):



[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 75.

Dass diese Condensation aber in den verschiedensten Weisen verlaufen kann, liegt auf der Hand, und es ist für die Kenntniss des wirklichen Vorganges in erster Linie nöthig, zu entscheiden, welche Stellung das Stickstoffatom des Aldehydammoniaks in der gebildeten Pyridinverbindung gegenüber dem Aldehydradikal selbst einnimmt. Dies ist, allgemein ausgedrückt, dadurch möglich, dass man einen nach obiger Synthese gebildeten Dicarbonsäureäther eines dreifach substituirten Pyridins in dasjenige monosubstituirte Pyridin überführt, welches als Substituenten nur noch das vorher in dem betreffenden Aldehydammoniak vorhanden gewesene Radikal enthält. In einen solchen Pyridinabkömmling kann man alsdann vielleicht schon durch Vergleich mit Isomeren bekannter Constitution, jedenfalls aber durch seine Oxydation zu einer der drei Pyridinmonocarbonsäuren die relative Stellung des Stickstoffs zu dem betreffenden Radikal ermitteln, da in diesen durch die jüngst veröffentlichte schöne Untersuchung von Skraup[1]) die Stellung des Carboxyls zum Stickstoff bestimmt worden ist.

Selbstverständlich ist der Collidindicarbonsäureäther kein geeignetes Objekt für derartige Untersuchungen, denn er enthält drei Methyle, und so ist das dem Aldehydammoniak entstammende Radikal von denen der beiden Moleküle Acetessigäther in ihm nicht zu unterscheiden. Am besten entspricht dieser Bedingung aus in folgendem ersichtlichen Grunde der gleichfalls leicht zu erhaltende und jenem vollkommen analog aus Benzaldehyd-Ammoniak und Acetessigäther entstehende Phenyllutidincarbonsäureäther:

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + 2CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$$

$$= 3H_2O + H_2 + C_5N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix} .$$

Dieser kann in eine Tetracarbonsäure, $C_5N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ (COOH)_4 \end{matrix}$, und letztere wieder in ein Phenylpyridin, $C_5N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ H_4 \end{matrix}$, verwandelt werden.

Von derartigen Basen sind nun aber durch die oben citirte Arbeit von Skraup bereits zwei Isomere bekannt, von welchen eines, die Orthoverbindung, in Picolinsäure übergeführt werden kann, während das andere, als der Metareihe zugehörig, Nicotinsäure liefert. Das nach meiner Synthese zu erhaltende Phenylpyridin konnte nun entweder mit einem der erwähnten identisch sein, oder nicht, und müsste im letzteren Falle, als das dritte der Theorie nach mögliche Isomere, die Paraverbindung darstellen.

---

[1]) Wiener Monatshefte 1884, 436.

Dass das Experiment im letzteren Sinne entschieden hat, sei der eigentlichen Untersuchung als deren wesentlichstes Resultat vorausgeschickt: die betreffende Basis ist Paraphenylpyridin, und es ist somit der Beweis geliefert, dass bei der Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Stickstoff der letzteren zum Aldehydradikal selbst in die Parastellung tritt.

Da über das Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchung, den Phenyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N\begin{cases}C_6H_5\\(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, bereits von anderer Seite[1]) eine kurze Mittheilung vorliegt und ein ausführlicherer Bericht in Aussicht gestellt wird, so charakterisire ich hier nur diejenigen der aus ihm darstellbaren Körper, welche für die Aufklärung des Verlaufs der von mir gefundenen Pyridinsynthese in oben angedeutetem Sinne von Wichtigkeit sind.

Phenyllutidindicarbonsäureäther wird zunächst mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis durch Kochen am Rückflusskühler verseift, bis sich eine Probe nach Abdunsten des Alkohols in Wasser klar löst. Das gebildete Kaliumsalz löst sich im Unterschiede von dem der Collidindicarbonsäure leicht auch in Alkohol und wird aus dieser Lösung auch durch Zusatz von Aether nur partiell in Form weisser, luftbeständiger Nädelchen gefällt. Ein für die weitere Verwendung genügend reines Präparat erhält man durch Ausfällen des überschüssigen Kalis aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates und Trocknen der zurückbleibenden Masse bei 130°. Das so erhaltene, schwach gelb gefärbte Pulver wird direkt mit der der Gleichung

$$C_5N\begin{cases}C_6H_5\\(CH_3)_2\\(COOK)_2\end{cases} + 4KMnO_4 = C_5N\begin{cases}C_6H_5\\\\(COOK)_4\end{cases} + 4MnO_2 + 2H_2O + 2KOH$$

entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat auf die übliche Weise oxydirt. Die Oxydation selbst erfordert geraume Zeit, verläuft aber, wie zu erwarten war, viel glatter als die analoge Ueberführung der Collidindicarbonsäure in Picolintetracarbonsäure; trotzdem empfiehlt es sich zur Gewinnung des Phenylpyridins nicht, das Gemenge der rohen Kalisalze mit Kalk zu destilliren, da die entstehende Base dann nur schwierig zu reinigen ist, sondern vorher die Säure durch ihr wohlcharakterisirtes saures Kaliumsalz zu reinigen. Zu dem Zwecke versetzt man die vom Braunstein abfiltrirte und stark eingedampfte Lösung mit roher, concentrirter Salpetersäure in geringem Ueberschuss,

[1]) R. Schiff und J. Puliti, diese Berichte XVI, 1607.

wodurch ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht, der nach Zusatz von etwa 1/4 Volum Alkohol neben wenig Salpeter alles organische Salz enthält. Man löst ihn in siedendem Wasser und erhält so beim Erkalten und nach längerem Stehen in reichlicher Menge als sandig-körnige Krystallmasse das

Dreifach saure Kaliumsalz der Phenylpyridintetracarbonsäure,

$$C_5N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\(COOH)_3\\COOK\end{matrix}\right. + H_2O\,.$$

Dasselbe ist zugleich das einzige in grösserer Menge entstandene Produkt; denn auch die durch wiederholtes Einengen der Mutterlaugen ausfallenden Salze erweisen sich durch die unten zu beschreibenden Reaktionen und die folgenden Kalium- resp. Wasserbestimmungen, welche mit Substanz von drei auf einander folgenden Krystallisationen ausgeführt wurden, als identisch mit der ersten.

	Berechnet für $C_{15}H_8NO_8K + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
K	10.1	9.9	10.1	10.1 pCt.
H_2O	4.6	5.0	4.8	— »

Dieses Salz reagirt stark und schmeckt schwach sauer, ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich; die kleinen, harten Krystalle desselben, Prismen oder Pyramiden, erhalten häufig durch Verwachsen zahlreicher Individuen in der Längsachse eigenthümlich gestreifte und gekrümmte Flächen. Durch Verweilen über Schwefelsäure werden sie langsam wasserfrei.

Paraphenylpyridintetracarbonsäure.

Uebergiesst man das Salz mit wenig Wasser, fügt concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss zu und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, so scheiden sich kleine, glänzende Krystalle ab, welche frei von Kali sind und die Säure darstellen, die durch Abpressen von der sauren Mutterlauge fast rein erhalten wird. Bequemer, weil ohne adhärirende Schwefelsäure, erhält man sie durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff als langsam erstarrenden Syrup. Diese Paraphenylpyridintetracarbonsäure entspricht, lufttrocken, der Formel $C_5N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\(COOH)_4\end{matrix}\right. + 3H_2O\,.$

	Ber. für $C_{15}H_9NO_8$	Gefunden
C	54.4	54.1 pCt.
H	2.7	3.0 »
$3H_2O$	14.0	14.0 pCt.

Sie verliert ihr Krystrallwasser gegen 120° und schmilzt dann unter lebhafter Entwickelung von Kohlendioxyd bei 205—207°, ist in reinem Wasser sehr leicht löslich, und wird von Aether zwar schwerer, aber doch in viel grösserer Menge aufgenommen, als die ihr entsprechende Carbonsäure des Picolins, so dass sie, da ihr basische Eigenschaften vollkommen abgehen, bequem durch Extraktion mit Aether aus stark angesäuerten Lösungen gewonnen werden kann. Indess krystallisirt sie aus Aether und Wasser stets nur langsam und schlecht, im Unterschiede von der zuerst angegebenen Darstellungsweise. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure oder ihres sauren Kaliumsalzes fällt nur Quecksilberoxydulblei- und Silbersalze sofort auch in der Kälte; Eisenchlorid bewirkt erst beim Erwärmen die Enstehung eines dicken, weissgelben flockigen Niederschlages; Cadmiumsulfat giebt unter denselben Umständen eine krystallinische, glänzende Abscheidung, die unter dem Mikroskop als ein Gewirr sehr dünner Tafeln von rhombischem Querschnitt erscheint. Ebenso charakteristisch sind die analysirten, durch Kupfersulfat und Chlorbaryum entstehenden Niederschläge: Das Kupfersalz,

$$C_5N\left(\begin{matrix}C_6H_5\\COO\\COO\end{matrix}Cu\right)_2 + 7\,H_2O,$$

fällt durch Zusatz von Kupfersulfatlösung, zweckmässig in annähernd äquivalenter Menge, in der Kälte nicht, beim Erwärmen partiell, vollständig erst bei Siedehitze, als schweres krystallinisches Pulver von himmelblauer Farbe, welches aus kleinen, regelmässigen Rhomboëdern besteht. Einmal ausgeschieden, ist es fast ganz unlöslich. Es wurde lufttrocken analysirt; eine direkte Wasserbestimmung ist nicht ausführbar, da es bei 180—190° zwar eine grüne Farbe annimmt, aber doch noch nicht entwässert ist, während gegen 200° bereits die Zersetzung beginnt.

	Berechnet für $C_{15}H_5Cu_2NO_8 + 7\,H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	31.1	30.5	30.6	—	pCt.
H	3.3	3.2	3.2	—	»
Cu	21.8	22.2	22.0	22.1	»

Merkwürdig ist der durch Chlorbaryumlösung, auch bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beim Erwärmen krystallinisch ausfallende Niederschlag; derselbe ist ein

Baryum-Ammoniumdoppelsalz von der Formel

$$C_5N\left(\begin{matrix}C_6H_5\\COOba\end{matrix}\right)_3 + 3\,H_2O,$$
$$COONH_4$$

bildet mikroskopisch kleine, spitze Täfelchen, löst sich gleich den beiden vorher besprochenen Salzen, einmal ausgeschieden, nur noch

schwer, und zwar etwas mehr in kaltem, als in heissem Wasser, leicht aber in Säuren auf, und entwickelt beim Kochen mit fixen Alkalien Ammoniak. Die lufttrockene Substanz verliert ihr Wasser beim Erhitzen auf 130°.

	Berechnet	Gefunden			
für $C_{15}H_9N_2O_8Ba_3 + 3H_2O$		I.	II.	III.	
Ba	34.0	33.8	33.8	—	pCt.
H_2O	8.9	—	—	8.7	»
H_3N	2.8	—	—	2.9	»

Ein analoges Calciumdoppelsalz entsteht nicht unter denselben Bedingungen. Setzt man zur Lösung der Säure in Ammoniak wenig Eisenoxydulsalz, so erscheint eine dunkelrothe, auch durch Kochen mit Essigsäure nicht verschwindende Färbung, welche aber durch überschüssiges Eisensalz in Braunroth umschlägt.

Paraphenylpyridin. Das saure Kaliumsalz der Tetracarbonsäure entwickelt schon für sich erhitzt reichliche Mengen einer diphenylaminartig riechenden Basis; bequemer erhält man dieselbe durch Destilliren mit Kalk, von welchem eine dem angewandten Salze gleiche Gewichtsmenge vollkommen genügt. Das in diesem Verhältnisse bereitete, sehr innige Gemisch erhitzt man in einer zu $^1/_3$ damit gefüllten Verbrennungsröhre, welcher sich eine Vorlage und dann ein mit Salzsäure gefüllter Absorptionsapparat anschliesst, so lange gelinde, als neben etwas Wasser unter Anschwellen der Masse Kolendioxyd in Strömen entweicht, dann aber möglichst rasch, während man zugleich einen lansamen Strom Wasserstoff durch den Apparat streichen lässt. Hierbei destillirt ein gelbes Oel, welches schon in der Vorlage zum grössten Theile erstarrt. Man löst es in Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, kocht sie mit Thierkohle, scheidet dann die Basis durch Kali wieder ab, trocknet sie in ätherischer Lösung mit festem Aetzkali, und destillirt sie endlich nach Abdunsten des Aethers über freiem Feuer. Hierbei geht sie zwischen 276—280°, in der Hauptmenge bei 274—275° über, und erstarrt augenblicklich zu einer blendend weissen Masse. Durch die Analyse der nochmals destillirten, und dann durchweg bei 274—275° (uncorr.) siedenden Substanz erwies sie sich als das erwartete Phenylpyridin $C_5N\begin{matrix}C_6H_5\\H_4\end{matrix}$.

Ber. für $C_{11}H_9N$		Gefunden
C	85.2	84.9 pCt.
H	5.8	5.9 »

Dieses »γ-Phenylpyridin« unterscheidet sich von den beiden als α- und β-Phenylpyridin bezeichneten Isomeren, welche Skraup aus α- und β-Naphtochinolin dargestellt hat, aufs schärfste. Diese sieden beide bei 269—270° und sind flüchtig, jenes siedet 4° höher, ist fest

und schmilzt, durch Destillation oder Krystallisation aus ätherischer resp. alkoholischer Lösung gereinigt, erst bei 77—78°. Alle drei Basen riechen zwar ähnlich dem Diphenylamin, die hier besprochene aber zugleich auch entfernt nach Phenylcarbylamin; ferner sind erstere auch in heissem Wasser kaum löslich, aber mit Wasserdämpfen, wenn auch nur schwierig flüchtig, während letztere umgekehrt sich beim Kochen mit Wasser fast garnicht verflüchtigt, dafür aber ziemlich reichlich gelöst wird, so dass sich beim Erkalten die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen erfüllt.

Auch die Eigenschaften der Salze sind wesentlich andere. Das γ-Phenylpyridin löst sich in warmer Salzsäure leicht und unter lebhaftem Rotiren auf, und giebt beim Eindampfen ein leicht in Nadeln krystallisirendes, luftbeständiges Chlorhydrat.

Das Platindoppelsalz, welches aus dieser Lösung durch wässriges Platinchlorid gefällt wird, ist zwar, wie bei Isomeren, von hellgelber Farbe und fasst unlöslich, besteht aber nicht aus Nädelchen, sondern aus mikroskopisch kleinen Körnern und verliert besonders im Gegensatz zu den 2 resp. 3 Mol. Wasser enthaltenden Salzen der beiden anderen Basen bei 115—120° nichts an Gewicht, ist also krystallwasserfrei, wie auch die Analyse des selbst im Sauerstoffstrome nur schwierig vollkommen verbrennenden Salzes bestätigte.

	Berechnet für $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	
C	36.7	35.9	—	pCt.
H	2.8	2.8	—	»
Pt	27.2	27.2	27.3	»

Ebenso unterscheidet sich das Pikrat der Base, welches durch Zusatz von Pikrinsäure zu ihrer alkoholischen Lösung augenblicklich in Form feiner gelber Nadeln ausfällt, durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol und Wasser und durch seinen viel höher liegenden Schmelzpunkt von den der beiden Isomeren. Diese schmelzen unter vorherigem Erweichen bei 161—163°, resp. 169—170°, während jenes erst gegen 190° erweicht, und bei 195—196° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die sich erst gegen 215° dunkel zu färben und über 220° zu zersetzen beginnt. Charakteristisch ist endlich noch das Dichromat $(C_{11}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Dasselbe fällt durch Zusatz von Chromsäure selbst aus stark schwefelsaurer Lösung der Base zuerst ölig, erstarrt aber bald zu langen orangefarbenen Nadeln, schmilzt nach dem Umkrystalliren aus heissem Wasser, indess nicht scharf, gegen 155° und zersetzt sich, in grösserer Menge erhitzt, plötzlich unter lebhaftem Sprühen.

	Ber. f. $C_{22}H_{20}N_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr	19.7	19.5.

Trotzdem schon nach Vorangehendem das γ-Phenylpyridin als das dritte der drei möglichen Isomeren anzusehen ist, wurde doch durch Oxydation desselben zu der betreffenden Pyridinmonocarbonsäure der sichere Beweis geliefert, dass es zu den Paraverbindungen gehört.

Das γ-Phenylpyridin ist ein gegen Oxydationsmittel höchst beständiger Körper; beim Kochen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, wodurch die α Basis verhältnissmässig rasch in Picolinsäure verwandelt wird, tritt selbst nach Tagen keine Oxydation ein. Die Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe bei und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen des oben beschriebenen Dichromats.

Etwas bessere Resultate giebt die Oxydation mit übermangansaurem Kali. Man kocht eine kleine Menge (etwa 1 g) der Basis am Rückflusskühler mit soviel Wasser, dass sie sich beim Kochen löst, und fügt dann die zu der folgendermaassen verlaufenden Oxydation:

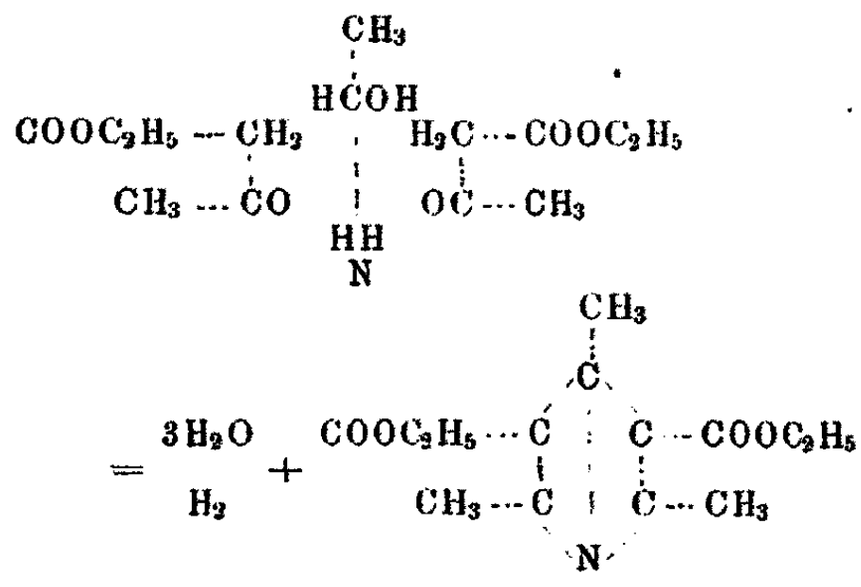
$$C_5N\begin{matrix}H_4\\C_6H_5\end{matrix} + 14O = 5CO_2 + 2H_2O + C_5N\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}$$

erforderliche Menge von Chamäleonlösung zu. Dieser Process vollzieht sich beim Sieden anfangs ziemlich rasch, bleibt jedoch fast stehen, sobald etwa $^2/_3$ der Basis oxydirt sind; eine Entfärbung der Lösung tritt unter keinen Umständen freiwillig ein, sondern ist durch Alkohol zu bewirken. Nach Eindampfen des Filtrates bis zur Trockne extrahirt man mit Alkohol von etwa 70 pCt., säuert die so erhaltene Lösung, nach Abdunsten des Alkohols, mit Essigsäure schwach an, versetzt mit Kupferacetat und erhitzt zum Sieden. Hierdurch fällt das für die Isonicotinsäure charakteristische, mikrokrystallinische grüne Kupfersalz nieder. Die aus diesem durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure ist in Wasser schwer löslich, und scheidet sich daraus in feinen zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus; beim Erhitzen im offenen Capillarröhrchen beginnt sie gegen 290° unzersetzt zu sublimiren, im zugeschmolzenen schmilzt sie bei 303—304°; ihr Kalksalz bildet leicht lösliche Nädelchen von seidenartigem Glanz.

Durch alle diese Eigenschaften erweist sie sich unzweifelhaft als γ Pyridincarbonsäure oder Isonicotinsäure; und da diese von Skraup als die Paracarbonsäure des Pyridins erkannt worden ist, wird durch ihre Entstehung aus γ-Phenylpyridin bewiesen, dass letzteres auch wirklich Paraphenylpyridin ist.

Wie nun ferner hieraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Phenyllutidindicarbonsäureäthers das Phenyl des Benzaldehyds im Verhältniss zum Stickstoff die Parastellung einnehmen muss, so folgt dasselbe auch bei der Entstehung des Collidindicarbonsäureäthers für

das Methyl des Acetaldehydammoniaks. Lässt man nun weiter bezüglich der Constitution des Pyridins die Vorstellung gelten, dass die fünf Methine sammt dem Stickstoff eine in sich zurücklaufende Reihe bilden, dass also zwei der ersteren gegenüber dem letzteren die Orthostellung einnehmen, so muss bei vorliegender Synthese das Stickstoffatom des Aldehydammoniaks sich mit zwei dem Acetessigäther entstammenden Kohlenstoffatomen in dieser Weise verbinden. Behielte nun das Stickstoffatom die vor der Condensation vorhandene Verbindung mit dem Aldehydradical auch während derselben bei, so wäre der Beweis geliefert, dass in den Pyridinverbindungen der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen und im Pyridin selbst mit drei Methinradikalen verbunden sei. Die Synthese selbst ist hiernach nicht durch das oben (S. 1513) gegebene, sondern durch das folgende Schema zu versinnbildlichen:



wobei natürlich vorläufig ganz davon abgesehen wird, zu erklären, in welcher Weise die 3 Mol. H_2O und die 2 Wasserstoffatome austreten; ebenso wenig soll hierdurch ausgedrückt werden, dass die 2 Mol. Acetessigäther wirklich gerade in diesem Sinne reagiren.

Ein absolut sicherer Beweis für die Constitution des Pyridins in dem oben ausgesprochenen Sinne wird freilich auch durch diese Untersuchung nicht geliefert; denn es kann der Einwurf gemacht werden, dass bei dieser Synthese die Aldehydammoniake gar nicht als solche reagiren, sondern vorher in ihre Componenten zerfallen, dass also einfach Ammoniak auf ein Gemisch von Aldehyden und Acetessigäther einwirke. Hiernach würde die Thatsache, dass das Aldehydradikal gegenüber dem Stickstoff in die Parastellung tritt, mit der bisher gebräuchlicheren Formel ebenso gut vereinbar sein. Dieser Einwurf könnte in Hinsicht darauf begründet erscheinen, dass das Benzaldehydammoniak $C_6H_5 . CH \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$, dessen Bildung der des Phenyllutidindicarbonsäureäthers, also auch des Paraphenylpyridins, vor-

angehen soll, allerdings nur eine hypothetische Verbindung ist. Anders liegen die Verhältnisse aber bei der analogen Reaktion mit dem Acetaldehydammoniak, denn auch hier beginnt die Condensation, wie ich mich besonders überzeugt habe, schon bei etwa 60°, und verläuft auch, beim Einhalten dieser Temperatur, ziemlich vollständig. Ein freiwilliger Zerfall des Aldehydammoniaks in seine Componenten tritt also unter diesen Umständen nicht ein. Dass ein solcher aber durch den ketonartigen Acetessigäther hervorgerufen werden könnte, erscheint, bei aller Unbeständigkeit der Aldehydammoniake gegenüber sauren und alkalischen Flüssigkeiten zwar nicht unmöglich, aber doch höchst unwahrscheinlich. Eine Annahme, dass das dem Carbonyl eines Aldehyds angelagerte Ammoniak durch das Carbonyl eines Ketons von ersterem gelöst werde, um an letzteres zu treten, scheint mir gleichberechtigt, wenn nicht identisch, mit der Auffassung zu sein, dass bei dieser Synthese überhaupt intermolekulare Umlagerungen eintreten.

Leipzig, Physikal. chem. Institut der Universität.

---

363. W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart: Ueber die Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Unter den Abkömmlingen des Acetessigäthers nimmt die Dehydracetsäure eine eigenthümliche Stellung ein, weil schon viele Chemiker sich vergeblich bemüht haben, die Natur dieser so einfach aus dem Acetessigäther entstehenden Säure aufzuklären.

Wir haben daher das Studium derselben wieder aufgenommen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure.

Mischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge nach 24 Stunden nicht mehr zunimmt.

Nach Beendigung der Einwirkung wird etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben, das Produkt durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und schliesslich mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So

gereinigt schmilzt der Körper unter Zersetzung unscharf bei 171—173° und lieferte die folgenden Zahlen bei der Analyse:

Ber. für $C_7H_8O_3CNOH$		Gefunden
C	52.46	52.97 pCt.
H	4.92	4.81 »
N	7.65	7.60 »
O	34.97	34.62 »

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung eines Dehydracetsäureoxims und entsteht aus der Dehydracetsäure nach folgender Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + NH_2OH = C_7H_8O_3CNOH + H_2O.$$

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es eine fast farblose, krystallinische Masse.

Die Lösung in Alkohol erzeugt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung eine intensiv purpurrothe Färbung.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure.

Da das Dehydracetsäureoxim eine weniger gut charakterisirte Verbindung und nicht einladend zur weiteren Untersuchung ist, wurde zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure untersucht.

Eine Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure wurde mit einem Ueberschuss einer ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und der berechneten Menge kohlensauren Kalis gemischt und das ganze etwa 24 Stunden stehen gelassen, wobei ein gelber, krystallinischer Niederschlag sich ausschied.

Nach Vollendung der Reaktion wurde etwas Schwefelsäure zugegeben und die abgeschiedene Masse durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der Flüssigkeit getrennt.

Zur Reinigung krystallisirt man sie schliesslich zwei- oder dreimal aus Alkohol um.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_8H_8O_3N.NH.C_6H_5$		Gefunden
C	65.12	65.12 pCt.
H	5.42	5.59 »
N	10.85	10.79 »
O	18.61	18.50 »

Der Körper besitzt also die Formel $C_8H_8O_3N.NH.C_6H_5$ und entsteht aus der Dehydracetsäure nach folgender Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + C_6H_5NH.NH_2 = C_8H_8O_3N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er glänzende, gelb gefärbte Tafeln, die bei 200° erweichen und bei 207° unter Zersetzung voll-

ständig geschmolzen sind. Er löst sich in kohlensaurem Natron und Ammoniak in der Kälte sehr schwer auf, leichter beim Erwärmen, und wird durch Säuren scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Ausser dieser Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure ein zweiter bei 160° schmelzender Körper, welcher noch nicht weiter untersucht ist.

Monobrom- und Oxydehydracetsäure.

Die Monobromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$, ist schon von Oppenheim und Precht (diese Berichte IX, 1100) durch Erwärmung von Dehydracetsäure mit einer Lösung von Brom in Chloroform dargestellt worden. Da hierbei reichliche Verharzung eintritt, wurde das Verfahren mit Erfolg folgendermaassen geändert. — Reine Dehydracetsäure wird in Portionen von 5 g in Chloroform gelöst und dann unter Zusatz von etwas Jod ein Ueberschuss von Brom zugegeben und das Produkt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade auf etwa 50—60° gelinde erwärmt.

Die Flüssigkeit wird dann in offenen Schalen an der Luft stehen gelassen, bis alles Chloroform verdunstet ist, wobei ein Gemisch der Monobromsäure mit etwas unveränderter Dehydracetsäure zurückbleibt, welches zur Entfernung von überschüssigem Brom auf einem Thonteller ausgebreitet wird. Nach dieser Methode tritt keine Spur von Harz auf.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man die Säure rein in langen, farblosen Prismen, die bei 136—137° schmelzen (Oppenheimer und Precht = 134° Schmp.).

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_7O_4Br$	Gefunden
Br	32.38	32.11 pCt.

Lässt man die Monobromdehydracetsäure etwa 14 Tage mit einem Ueberschuss einer concentrirten, alkoholischen Kalilösung bei 35—40° stehen, so wird das Brom herausgenommen und es entsteht Oxydehydracetsäure nach folgender Gleichung:

$$C_8H_7O_4Br + KOH = C_8H_7O_4(OH) + KBr.$$

Zur Isolirung der Oxysäure wird die Masse in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine feste Säure abgeschieden wird, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser ein fast farbloses Krystallpulver darstellt, das ein Gemisch von Oxydehydracetsäure mit unveränderter Bromdehydracetsäure ist.

Diese lassen sich sehr leicht mittelst Chloroform trennen, in welchem Lösungsmittel die Bromdehydracetsäure ausserordentlich leicht

löslich, die Oxydehydracetsäure dagegen fast unlöslich ist. Der Rückstand nach der Behandlung mit Chloroform wird dann zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise als farblose mikrokrystallinische Masse rein erhalten.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel einer Oxydehydracetsäure übereinstimmen.

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.17	51.95	51.99	pCt.
H	4.35	4.42	4.48	»
O	43.47	43.63	43.53	»

Die Oxydehydracetsäure ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Abkühlen fast vollständig wieder aus.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei etwa 250—255° unter totaler Zersetzung und Entwickelung von Gasen.

Eisenchlorid giebt mit einer alkoholischen Lösung der Säure eine intensiv rothviolette Färbung, selbst in sehr verdünnten Lösungen.

In Ammoniak und Sodalösung löst sich die Säure leicht auf. Das aus dem Ammoniaksalze durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz stellt eine hellgelbe, amorphe Masse dar, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab.

	Ber. für $C_8H_7O_5Ag$	$C_8H_6O_5Ag_2$	Gefunden
Ag	37.11	54.27	53.41 pCt.

Danach scheint die Oxydehydracetsäure zweibasisch zu sein. Dieser Punkt bedarf jedoch noch einer Bestätigung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Dehydracetsäure unter Verkohlung. Das Sublimat ist löslich in Sodalösung und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, ist also wahrscheinlich unveränderte Säure.

Acetat der Oxydehydracetsäure.

Oxydehydracetsäure wurde zunächst mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Das Produkt wird dann mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen und der Aether abdestillirt.

Es bleibt eine farblose, krystallinische Masse zurück, welche nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller, und Entfernen von Spuren von Essigsäure durch Auswaschen mit Wasser sofort rein erhalten wird.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_8H_7O_4OC_2H_3O$	Gefunden	
C	53.09	52.90	pCt.
H	4.42	4.56	»
O	42.48	42.54	»

Das Acetat schmilzt bei 165—167°.

Es ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich.

Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwach gelbe Färbung. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird das Acetat zersetzt unter Rückbildung von Oxydehydracetsäure, welche sich durch die Eisenreaktion leicht erkennen lässt.

Beim Erhitzen für sich giebt es zuerst Essigsäureanhydrid ab unter Verkohlung, dabei sublimirt eine kleine Quantität, welche die Oxydehydracetsäure-Eisenreaktion zeigt.

Einwirkung von Kali auf die Dehydracetsäure.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Dehydracetsäure ist zuerst von Oppenheim und Precht (diese Berichte IX, 325) studirt worden. Diese Forscher fanden, dass dieselbe beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge ziemlich glatt in Aceton und Essigsäure gespalten wird, nach folgender Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + 3H_2O = 2C_2H_4O_2 + C_3H_6O + CO_2.$$

Beim achtstündigen Erhitzen der Substanz mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhielten sie ausserdem: eine kleine Menge einer in Wasser löslichen, krystallisirbaren, süssschmeckenden Substanz, welche mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung giebt. Bei der Zersetzung der Dehydrobenzoylessigsäure, welche die Dehydracetsäure der aromatischen Reihe ist, mit Kali in der Kälte, ist dieselbe quantitativ in 2 Moleküle Benzoylessigsäure gespalten (diese Berichte XVII, 66) nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_6H_5.CO.CH_2.COOH.$$

Beim Kochen mit Alkalien treten natürlich nur die Zersetzungsprodukte derselben auf: Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure.

$$C_{18}H_{12}O_4 + 3H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + C_6H_5COOH + CH_3COOH + CO_2.$$

Es schien also möglich, dass bei sehr vorsichtigem Behandeln der Dehydracetsäure mit Kali in der Kälte, auch die Acetylessigsäure erhalten werden könnte, wenn auch natürlich ihrer grossen Unbeständigkeit wegen nur in sehr kleinen Quantitäten. Zu diesem Zweck wurde reine Dehydracetsäure mit ziemlich concentrirtem, alkoholischem Kali gemischt und etwa 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die Masse färbte sich allmählich etwas bräunlich, wurde nach kurzer Zeit dickflüssig, zum Schluss aber wieder dünnflüssig.

Das Produkt wurde dann mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure und Eis gemischt, wobei sich etwas unveränderte Dehydracetsäure ausschied, welche durch Filtriren entfernt wurde.

Das Filtrat wurde zunächst mit Aether ausgezogen und der Aether bei niedriger Temperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches, um Spuren von Dehydracetsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde, abfiltrirt und das Filtrat wieder mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine allerdings nur sehr kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches in Wasser leicht löslich war.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung entstand sofort eine prachtvolle, violette Färbung. Das Oel wurde dann im Vacuum über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, um Spuren von Alkohol, Aether u. s. w. zu entfernen, und dann mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab auf Zusatz von *o*-Nitrobenzaldehyd und etwas Natronlauge nach kurzer Zeit eine deutliche Ausscheidung von Indigo, welcher die Gegenwart von Aceton beweist.

Die Dehydracetsäure scheint also in der That bei der Behandlung mit Kali, analog der Dehydrobenzoylessigsäure, zuerst unter Wasseraufnahme in Acetylessigsäure gespalten zu werden, nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + 2H_2O = 2CH_3 . CO . CH_2 . COOH.$$

Letztere wird dann natürlich beim Kochen mit Alkalien sofort in Aceton und Essigsäure zerlegt. Ob diese Reaktion quantitativ im Sinne der obigen Gleichung verläuft, lässt sich begreiflicherweise wegen der geringen Beständigkeit der Acetylessigsäure nicht feststellen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

364. K. E. Schulze: Ueber α- und β-Methylnaphtalin.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im meiner ersten Mittheilung beschrieb ich kurz die Gewinnungsweise dieses Körpers aus Steinkohlenteeröl. Ich kann heut die damaligen Angaben etwas weiter vervollständigen. Im Kreosotöl des Handels, das wesentlich von 200—300° destillirt, sind durchschnittlich 6 pCt. Methylnaphtalin enthalten. Durch Extraktion der Carbolsäure und Rektificiren des Oels, wobei die Fraktion 200—300° aufgefangen wird, kommt man zu einem Produkt, das 10 pCt. der in Rede stehenden Körper, und zwar etwa 4 pCt. α- und 6 pCt. β-Methylnaphtalin enthält.

Ich habe noch folgende Derivate dargestellt:

Esobrom-α-methylnaphtalin.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurden molekulare Mengen α-Methylnaphtalin und Brom, beides im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst, gemischt und so lange dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Flüssigkeit hell geworden, was etwa 3 Stunden dauerte. Der gelöste Bromwasserstoff wie der Schwefelkohlenstoff wurden darauf durch mehrstündiges Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes durch das schliesslich auf 100° erwärmte Reaktionsprodukt entfernt und dieses dann der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Anfangs ging eine kleine Menge erstarrender Substanz über, die sich bei näherer Prüfung als Naphtalin erwies, dann folgte ein schwach gelblich gefärbtes Oel und zurück blieb eine schwarze, nicht zur Untersuchung einladende Masse. Zur weiteren Reinigung wurde das ölige Destillat mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure, in heissem Alkohol gelöst, versetzt. Beim Erkalten schied sich die Doppelverbindung in schön ausgebildeten tiefgelben Nadeln ab, von denen die anhaftende Flüssigkeit durch Absaugen, Nachwaschen mit Alkohol und Abpressen getrennt wurde. Nach dem Trocknen zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 105°. Aus ihr wurde das reine Brommethylnaphtalin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und stellte nach nochmaliger Destillation im Vacuum eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Bromtoluol erinnernden Geruch dar, die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 298° (corcigirt) unter geringer Bromwasserstoffabspaltung siedet. Einige Brombestimmungen nach Carius gaben wenig übereinstimmende Resultate, da sich stets schwer entfernbare Nitroprodukte bildeten. Ich beschränkte mich daher auf eine Pikrinsäurebestimmung in der Doppelverbindung, die folgendes Resultat ergab:

Ber. für $C_{17}H_{12}N_3BrO_7$	Gefunden
50.77	51.03 pCt.

woraus zugleich hervorgeht, dass auch die bromsubstituirten Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure sich im Verhältniss gleicher Molekülmengen mit einander verbinden.

Esobrom-β-methylnaphtalin

wurde ebenso dargestellt, wie die entsprechende α-Verbindung. Das aus dem Pikrinsäurebrom-β-methylnaphtalin gewonnene Produkt war äusserlich von dem vorbesprochenen Körper nicht zu unterscheiden. Den Siedepunkt fand ich bei 296° (Zincke'scher Th. i. D.). Die Pikrinsäureverbindung

$$\beta . C_{10}H_6Br . CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

scheidet sich beim Durchschütteln von Brom-β-methylnaphtalin mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort in tief canarien-

gelben Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 113° zeigten und bei der Analyse 50.07 pCt. Pikrinsäure ergaben, wogegen obige Formel 50.77 pCt. verlangt.

Interessant erschien es mir, die Einwirkung der Halogene auf das Methylnaphtalin in der Hitze zu untersuchen. Bei der äusserst energischen Einwirkung, die schon in der Kälte beobachtet wird, konnte man ebenso gut gänzliche Verkohlung wie Bildung von Naphtylderivaten erwarten.

Da sich das β-Methylnaphtalin am leichtesten völlig rein erhalten lässt, so habe ich die Versuche erst an diesem Körper durchgeführt.

β-Naphtylchlorid, $C_{10}H_7.CH_2Cl$.

Man erhält diesen Körper in verhältnissmässig guter Ausbeute, wenn man durch β-Methylnaphtalin, das sich in einem mit Rückflussrohr verbundenen, im Oelbad auf 240—250° erhitzten Kolben befindet, die berechnete Menge Chlor leitet. Aus dem Reaktionsprodukt, das in der Regel dunkelroth gefärbt ist, entfernt man den gelösten Chlorwasserstoff durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes und Destilliren der so vorbereiteten, in der Regel dicköligen Substanz im Vacuum, wobei man den aus unangegriffenem β-Methylnaphtalin bestehenden Vorlauf abtrennt. Das Hauptdestillat erstarrt nach dem Abkühlen zu einem öldurchsetzten Brei von feinen, glimmerglänzenden, weissen Blättchen. Man saugt mit der Luftpumpe möglichst trocken, presst scharf ab und krystallisirt aus Alkohol um. Aus dem abgesaugten Oel kann man durch künstliches Abkühlen weitere Mengen des festen Chlorids erhalten. Der reine Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 47°, direkt nach dem Erstarren wieder erwärmt, von 41°; wartet man etwa 15—20 Minuten, so beobachtet man wieder den höheren Schmelzpunkt, 47°. Der Siedepunkt des Naphtylchlorids liegt bei einem Druck von 20 mm bei 168°. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt, macht sich eine schwache Abspaltung von Salzsäure bemerkbar.

Die Analyse ergab:

Chlor: 19.47 pCt., während $C_{10}H_7CH_2Cl$ 20.11 pCt. verlangt.

β-Naphtylbromid.

Zur Darstellung leitete ich das Brom dampfförmig im Kohlensäurestrom in das auf 240° erhitzte β-Methylnaphtalin. Steigert man die Temperatur auf etwa 280°, so tritt gänzliche Verkohlung ein. Das Reaktionsprodukt wurde ebenso weiter behandelt, wie unter dem Chlorderivat angegeben.

Das β-Naphtylbromid, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 56°. Als Siedepunkt beobachtete ich bei einem Druck von 100 mm 213°. Eine Brombestimmung ergab: 35.88 pCt.; berechnet für $C_{10}H_7CH_2Br$: 36.24 pCt. Der Geruch der Chlor- wie der Bromverbindung erinnert an den der entsprechenden Benzylabkömmlinge, auch greift der Dampf die Schleimhäute, namentlich die der Augen, sehr heftig an. Mit Pikrinsäure gehen diese Derivate keine Verbindung ein.

β-Naphtaldehyd.

Durch Oxydation des Naphtylchlorids bezw. Bromids mit Bleinitrat, analog dem Verfahren zur Gewinnung des Benzaldehyds aus Benzylchlorid, erhält man den β-Naphtaldehyd. Die grösste Menge desselben bleibt in der wässrigen Lösung, aus der man ihn durch Ausschütteln mit Aether leicht erhalten kann. Nach der Reinigung durch die Bisulfitverbindung bildete er zarte weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 59°, und ist demnach identisch mit dem von Battershall durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β-naphtoësaurem Calcium gewonnenen β-Naphtaldehyd.

β-Naphtoësäure.

Durch direkte Oxydation des β-Methylnaphtalins habe ich die Säure nur in untergeordneter Menge zu erhalten vermocht; geht man dagegen vom Chlorid bezw. Bromid aus, die sich durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung schon in der Kälte leicht oxydiren, so erhält man die Säure in guter Ausbeute, augenscheinlich quantitativ. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen und sublimirten Säure liegt bei 185°, während Vieth (Ann. Chem. Pharm. 180, 312) 182° angiebt. Die Identität der Säuren scheint mir dadurch hinlänglich erwiesen, da ja die α-Naphtoësäure schon bei 160° schmilzt.

Auf den Aldehyd und die Säure gedenke ich im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen nochmals zurückzukommen.

Mannheim, den 24. Juni 1884.

365. D. Konowalow: Ueber unzersetzt siedende Lösungen.

[Auszug aus einer im Journal der Russisch chem. Gesellschaft T. XVI, p. 11 erschienenen Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich die Bedingungen für die Bildung unzersetzt siedender Lösungen aufgestellt (Wied. Ann. Bd. XIV, S. 34). Diese Bedingungen lassen sich folgendermaassen formuliren: eine unzersetzt siedende Lösung entsteht in dem Falle, wenn die Dampfspannungscurve (als Function der Zusammensetzung der Lösung) ein Maximum oder Minimum besitzt. Aus diesen Lösungen lenkten diejenigen, welche dem Minimum der Dampfspannung entsprechen, schon längst die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich. Schon Dalton[1]) war bekannt, dass die Lösungen der Salpetersäure in Wasser (beliebiger Concentration) durch anhaltendes Kochen in allen Fällen zu ein und derselben Zusammensetzung hingeführt werden. Als Bineau[2]) die Lösungen des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Wasser untersuchte, kam er zu dem Schluss, dass das Endresultat der Destillation dieser Lösungen bestimmte Verbindungen $HCl + 16H_2O$, $HBr + 10H_2O$ und $HJ + 11H_2O$ sind. Sind diese Lösungen durch Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt, so geben sie die Verbindungen $HCl + 12HO$ und $HBr + 9HO$. In der Folge fand Roscoe[3]), dass in Wirklichkeit die Zusammensetzung der Säuren, welche durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke erhalten werden, diesen Formeln nicht ganz entspricht und dass diese Zusammensetzung sich continuirlich mit dem Druck ändert, unter welchem die Destillation vollzogen wird. Seine Untersuchungen dehnte er auch auf die Lösungen der Salpeter- Ameisen- und Ueberchlorsäure aus. Betreffs der Ueberchlorsäure gelangte Thomsen[4]) auf Grund des Isomorphismus zwischen ihren wasserhaltigen Salzen und den Salzen anderer Säuren zu dem Schlusse, dass diese Salze Derivate der Säure $HCl + H_2O$ sind. In dieser Verbindungsform befindet sich nach seiner Meinung auch das Chlorwasserstoffgas in der Lösung. Diese Schlussfolgerung suchte er auch durch thermische Data für die Lösung des Chlorwasserstoffs und durch die Regelmässigkeit der specifischen Gewichte[5]) der wässerigen Lösungen festzustellen. Berthelot[6]) nimmt das Hydrat $HCl + 8H_2O$

---

[1]) Berzelius Jahresbericht über die Fortschritte d. phys. Wissenschaften (1832) T. XI, S. 71.

[2]) Annales de chim. et de phys. (3) T. VII, p. 257.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 112, 327 und 116, 203.

[4]) Pogg. Ann. Jubelband, 135.

[5]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, 436.

[6]) Compt. rend. T. LXXVI, p. 741.

an, dessen Existenz seiner Meinung nach durch Veränderung der Krümmung der Curven angedeutet wird, der Curven, welche die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Concentration der Lösung darstellen. Als Bestätigung der Existenz dieses Hydrates führt er noch folgendes an, dass erstens nach den Beobachtungen von Roscoe und Ditmar die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung des Chlorwasserstoffs und des Wassers zwischen den Proportionen $HCl + 6.7 H_2O$ und $HCl + 9.3 H_2O$ schwankt, wenn sich der Druck von 0.05 m bis 2.50 m ändert und zweitens Beobachtungen über das Verdrängen löslicher Chloride durch concentrirte Salzsäure aus wässerigen Lösungen durch Umkehrung einiger Reaktionen bei Veränderung der Concentration der Salzsäure. Seine Resultate sind folgende: die Fällung der in der Kälte gesättigten Lösungen der Chlormetalle beginnt für Kaliumchlorid bei einer Concentration, welche $HCl + 7.5 H_2O$ entspricht, für Chlornatrium bei der Concentration $HCl + 6 H_2O$, für Salmiak $HCl + 5 H_2O$ und für Baryumchlorid $HCl + 9 H_2O$. Die Fällung für Antimonsulfit bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff hört auf bei einer Concentration $HCl + 6 H_2O$ und von dieser Grenze an beginnt die umgekehrte Reaktion. Nachdem Thomsen[1]) die thermischen Ergebnisse Berthelot's einer gründlichen Kritik unterworfen hatte, kommt er zu dem Schlusse, dass man aus diesen Ergebnissen überhaupt nicht auf die Existenz des Hydrates $HCl + 8 H_2O$ schliessen kann. Zu allem diesen muss man hinzufügen, dass die einzige bestimmte Verbindung zwischen Chlorwasserstoff und Wasser, welche zu isoliren gelang, die Verbindung Pierés ist, welche der Formel $HCl + 2 H_2O$[2]) entspricht.

In welchem Zustande befindet sich nun Chlorwasserstoff in der wässerigen Lösung? Die Antwort fällt verschieden aus, je nachdem welchen der oben angeführten Angaben wir den Vorzug geben. Wie auch die Antwort ausfallen möge, sie würde nicht den Aufschluss geben, warum gerade die Salzsäure bei einer solchen Concentration ($HCl + 9.3 H_2O$ bis $HCl + 6.7 H_2O$) unzersetzt destillirt. Gesetzt auch es existire das Hydrat $HCl + 8 H_2O$ in der Lösung, so ist es noch nicht nothwendig, dass dasselbe unsersetzt destillire, da dasselbe sich im Dampfe zersetzt.

Nach dem Voraufgehenden entsprechen die unzersetzt siedenden Lösungen dem Maximum oder Minimum in der Dampfspannungscurve. Folglich gipfelt die Frage über die Zusammensetzung unzersetzt siedender Lösungen darin, welche Bedingungen überhaupt die Lage dieser Curvenpunkte bestimmen. Wenn zwei gegebene Flüssigkeiten a und b sich in einander lösen, so ist es ersichtlich, dass die Spannkraft der Flüssigkeit a davon abhängen wird, mit wie vielen Molekülen

[1]) Diese Berichte VI, 717.

[2]) Compt. rend. LXXXII, p. 45.

der Flüssigkeit b die Moleküle von a in der Lösung zusammentreffen werden. Je grösser die Anzahl der Moleküle der Flüssigkeit b in der Lösung wird, desto mehr nähert sich die Spannkraft der Flüssigkeit a zu o, die Spannkraft der Flüssigkeit b zu demjenigen höchsten Werth, welchen dieselbe im freien Zustande besitzt. Wenn wir daher durch Sa die Dampfspannung der Flüssigkeit a bezeichnen, die einer gegebenen Concentration der Lösung entspricht, durch A ihre Dampfspannung im freien Zustande und durch m das Verhältniss zwischen der Zahl der Moleküle C zu der der Moleküle a, so werden wir haben $Sa = \frac{A}{1 + f(m)}$. Zu gleicher Zeit werden wir für die Flüssigkeit C haben $Sb = \frac{B}{1 + \frac{1}{f_1(m)}}$. Die Gesammtspannkraft der gegebenen Lösung

$S = \frac{A}{1 + f(m)} + \frac{B}{1 + \frac{1}{f_1(m)}}$ (1). Es ist klar, dass unabhängig von der Form der Funktionen f(m) und $f_1(m)$ die Lage des Maximums und Minimums und selbst die Möglichkeit ihrer Existenz ebenfalls von der relativen Grösse A und B abhängt, d. h. von der relativen Grösse der Dampfspannkraft der Flüssigkeiten im freien Zustand.

Nehmen wir der Deutlichkeit wegen die einfachste Form der Gleichung (1). Es sei $S = \frac{A}{1 + \alpha m} + \frac{B}{1 + \frac{\alpha}{m}}$ (2), wo α eine Constante ist, die dem Grade der gegenseitigen Wirkung der Flüssigkeiten entspricht. Diese Gleichung drückt die Hauptzüge in der Veränderung der Dampfspannung der Flüssigkeiten beim Lösen aus. Wenn $\alpha = o$, d. h. wenn zwischen den Flüssigkeiten keine gegenseitige Wirkung vorhanden ist, so ist $S = A + B$, d. h. die Dampfspannkraft ist gleich der Summe der Spannungen beider Flüssigkeiten bei allen Proportionen. Wenn $\alpha > o$, so hängt die Dampfspannung von m, d. h. vom Verhältniss der Anzahl der Moleküle b zu der der Moleküle a ab, wenn $m = o$ ist, so ist $S = A$, ist $m = \infty$, so ist $S = B$.

Nehmen wir von der Gleichung (2) den ersten Differentialquotienten und setzen ihn $= o$, so erhalten wir beim Maximum oder Minimum für m den Ausdruck $m = \frac{\alpha(B - A) \pm (\alpha^2 - 1)\sqrt{AB}}{A - B\alpha^2}$ (3). Dieser Ausdruck bei $A = B$ verwandelt sich in $m = 1$, d. h. sind die Spannkräfte der gegebenen Flüssigkeiten gleich, so entspricht das Maximum oder Minimum in der Spannungscurve dem Verhältniss von Molekül zu Molekül. Wenn $A \gtrless B$ ist, so hängt die Möglichkeit der Existenz eines Maximums oder Minimums (positive Grösse für m) und das ihm entsprechende Verhältniss von der Grösse α und dem Unterschiede zwischen A und B ab.

Ist $B > A$, so ist für das Maximum $m > 1$, d. h. in der unzersetzt siedenden Lösung überwiegt die Flüssigkeit mit grösserer Dampfspannung, für das Minimum umgekehrt aber $m < 1$, d. h. in der unzersetzt siedenden Lösung wird die Flüssigkeit mit geringerer Dampfspannung überwiegen. Bei den gegebenen A und B jedoch wird in dem Maasse der Vergrösserung von α, d. h. im Maasse der Verstärkung der gegenseitigen Wirkung die Zusammensetzung des Minimums zum Verhältniss $m = 1$ streben, denn die Gleichung (3) können wir so schreiben:

$$m = \frac{\frac{A-B}{\alpha B} + 1 - \frac{\sqrt{AB}}{\alpha^2}}{1 - \frac{A}{\alpha^2 B}}.$$

In dieser Gleichung strebt m bei sehr grossem α zur Einheit.

Wenden wir uns jetzt zu den Thatsachen.

Aus der Anzahl aller Fälle unzersetzt siedender Lösungen, welche dem Minimum der Dampfspannkraft entsprechen, entspricht der grösste Unterschied zwischen den Dampfspannkräften der Flüssigkeiten im freien Zustande jenen genannten Fällen der Lösungen des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs im Wasser. Auch hier sehen wir die geringste Grösse für m (m angenommen als das Verhältniss zwischen der Anzahl der Moleküle der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft), d. h. wir finden hier das grösste Ueberwiegen in der unzersetzt siedenden Lösung der Moleküle der Flüssigkeit mit geringerer Spannkraft. Wir haben z. B. die unzersetzt siedenden Lösungen $HCl + 6.5 H_2O$ und $HCl + 9.3 H_2O$ $\left(\text{d. h. in diesem Falle ist } m = \frac{1}{6.5} \text{ bis } \frac{1}{9.3}\right)$ je nach dem Druck. Chlorwasserstoff bildet auch eine unzersetzt siedende Lösung mit Methyläther. In diesem Falle entspricht ebenfalls dem Chlorwasserstoff die grössere Spannkraft, jedoch ist hier der Unterschied bedeutend geringer. Auch hier sehen wir das Ueberwiegen in der unzersetzt siedenden Lösung, der Flüssigkeit mit geringerer Spannung (Methyläther); das Ueberwiegen ist jedoch viel geringer. Nach Friedel[1]) liegt die Verbindung von Chlorwasserstoff mit Methyloxyd zwischen $3 C_2H_6O + 2HCl$ und $C_2H_6O + HCl$ $\left(m = \frac{2}{3} \text{ bis } 1\right)$. Diesem Falle entspricht die unzersetzt siedende Lösung der Salpetersäure und des Wassers, welche ungefähr die Zusammensetzung $2HNO_3 + 3H_2O$ (der Siedepunkt der Säure 86°) hat. Endlich haben wir noch einen Minimumfall bei gleichen Spannkräften — dies ist die Lösung der Ameisensäure und des Wassers — in welchem man das einfachste Verhältniss erwarten konnte, d. h. Molekül auf Molekül. In Wirklichkeit aber ist

[1]) Bull. Soc. chim. 24, 160. (1875).

die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung der Ameisensäure und des Wassers nach Roscoe[1]) CO_2H_2 = 77.5 pCt. und H_2O = 22.5 pCt., während die Formel $CH_2O_2 + H_2O$ verlangt CH_2O_2 = 71.81 pCt. und H_2O = 28.13 pCt. Wenn man sich jedoch erinnert, dass der Dampf der Ameisensäure in der Nähe des Siedepunktes eine sehr bedeutende Verdichtung zeigt, so erscheint eine solche Abweichung begreiflich.

Die Lösung der Ameisensäure und des Wassers boten den interessanten Fall an einem und demselben Paare von Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung von dem Verhältniss der Spannkraft der reinen Flüssigkeiten zu verfolgen[2]). Die Sache besteht darin, dass, obgleich die Dampfspannungen beider Flüssigkeiten bei ungefähr 100° (d. h. bei dem Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck) wohl gleich sind, jedoch mit der Erniedrigung der Temperatur die Spannungskurven (abhängig von der Temperatur), doch schnell auseinander gehen, so dass bei einer Temperatur von 18° die Dampfspannkraft der Ameisensäure doppelt so gross, als die des Wassers ist. Man konnte daher voraussetzen, dass mit der Temperaturerniedrigung eine unzersetzt siedende Lösung immer grössere und und grössere Quantitäten Wasser in sich enthalten wird. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Indem ich unter vermindertem Druck die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedende Lösung der Ameisensäure und Wasser mit einem Gehalt von 77.5 pCt. Säure und 22.5 pCt. Wasser der Destillation unterwarf, bemerkte ich, dass sie sich zersetzte, wobei die erste Fraktion ein grösseres Quantum Säure enthielt. Als ich die Destillation unter dem Druck von 214 *mm* wiederholte, gelangte ich schliesslich zu einer unzersetzt siedenden Lösung mit 70.5 pCt. Säure und bei 73.5° siedend. Bei der Destillation theilte ich das Destillat in 4 gleiche Theile, in der ersten Portion wurden 70.8 pCt., in der letzten 70.7 pCt. Ameisensäure gefunden. Folgendes Verfahren für die fraktionirte Destillation erwies sich als durchaus praktisch. Alle 4 Recipienten (Probirgläser mittlerer Grösse) waren an einen Glasstab in einer Kammer gehängt, welche aus einem weithalsigen, dickwandigen Glasgefäss, mit Guttaperchastöpsel geschlossen, bestand. Durch diesen Pfropfen gingen an den Seiten ein Rohr vom Kühler aus und das andere führte zum grossen Regulator des Druckes und zu dem Manometer, im Centrum aber befand sich jener Glasstab, an welchem die Recipienten aufgehängt waren. Dieser Stab endigte nach oben in einen Handgriff und der durch den Gutta-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 125, 319.

[2]) Die Beobachtungen von Roscoe bezogen sich auf Temperaturen höher als 100°, bei welchen die Dampfspannungscurve der Ameisensäure unbekannt ist.

perchastöpsel gehende Theil von ihm hatte eine conische, nach oben auseinandergehende Form. Drehte man an dem Handgriff den Stab, so konnte man der Reihe nach die Recipienten unter die Oeffnung des Kühlers führen und derart ohne Unterbrechung der Destillation die Fraktionirung vollziehen.

Zur Reihe der Lösungen mit dem Minimum gehört die Verbindung des Schwefelsäureanhydrits mit Wasser. Ungeachtet des höchst energischen Charakters und der schon klar ausgesprochenen chemischen Natur dieser Verbindung, hat sie dennoch den Charakter einer Verbindung: ihr Dampf bildet ein Gemenge von Wasser- und Schwefelsäureanhydriddämpfe, wenn auch mit ungemein verringerter Spannkraft. Schwefelsäure kocht bei 330°, das Wasser bei 100° und Schwefelsäureanhydrid bei 46°. Die Destillation der Lösung des Schwefelsäureanhydrids in Wasser führt, wie bekannt, zur Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + {}^1/_{12} H_2O$. Diese Zusammensetzung entspricht dem Minimum der Dampfspannung, in ihm bemerkt man das Ueberwiegen der Flüssigkeit mit geringerer Spannung des Wassers, jedoch ist bei ungemein grossem Verlust der Spannkraft der Einfluss des Unterschiedes in ihm nicht gross.

Wenden wir uns jetzt zu den Fällen, welche dem Maximum der Dampfspannkräfte entsprechen; hier haben wir erstens zwei Paar Flüssigkeiten mit fast gleicher Dampfspannung. Es sind dies Methylcyanür und Aethylalkohol und dann Propylalkohol und Wasser. Das erste Paar Flüssigkeiten bildet nach den Beobachtungen von Vincent de la Chanal[1]) eine unzersetzt siedende Lösung mit dem Siedepunkt 72.6°[2]) und einer Zusammensetzung: 56 pCt. C_2H_6O und 44 pCt. CH_3CN, die Formel $C_2H_6O + CH_3CN$ fordert 53 pCt. C_2H_6O und 47 pCt. CH_3CN. Mit Methylalkohol bildet Acetonitril (Methylcyanür) ebenfalls eine unzersetzt siedende Lösung mit dem Siedepunkt 63.7° und mit 20 pCt. Acetonitril. Hier findet man sogleich ein bedeutendes Ueberwiegen der Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt, nämlich des Methylalkohols. Die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung des Propylalkohols und des Wassers ist nach Chansel[3]) $C_3H_8O + H_2O$, nach Pierre und Puchot $C_3H_8O + 1^1/_3 H_2O$[4]).

Für Aethylalkohol[5]) ist als unzersetzt siedende Lösung angeführt worden 3 pCt. Wasser und 97 pCt. Alkohol, welche dem Minimum der Dampfspannkraft entspricht. Ihre Zusammensetzung ist

---

[1]) Vincent und de la Chanal, Ann. de chim. et phys. (5) XX, 207.

[2]) Acetonitril siedet bei 81°.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 51, 298.

[4]) Ann. de chim. et phys. (4) XXV, 236.

[5]) S. A. Le Bel. sur la limite de la séparation de l'alcool et de l'eau par la destillation (Compt. rend. LXXXVIII, 912).

sehr nahe der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft. Weiter besitzen auch andere Glieder der Alkoholklasse, welche an der Grenze zwischen ganz in Wasser löslichen Alkoholen und solchen, die bis zu einer bestimmten Grenze löslich sind, stehen, Kurven, welche denen analog sind, welche ich für Mischungen von Propylalkohol und Wasser untersucht habe. So besitzen die Lösungen des Allylalkohols und des Wassers im mittleren Theil der Kurve bedeutend grössere Dampfspannkraft als die Spannkraft jedes ihrer Bestandtheile. So ist bei 87° die Dampfspannkraft der Lösung von fast gleichen Theilen von Allylalkohol und Wasser von einer Spannkraft 701.2 mm, während die Dampfspannkraft des Allylalkohols bei derselben Temperatur 519.8 mm, die des Wassers 467 mm ist. Die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung wurde von mir nicht bestimmt, wird aber jedenfalls nahe an $C_3H_6O + H_2O$ sein.

Für den einzigen von den 4 isomeren in allen Verhältnissen in Wasser löslichen Butylalkohlen, Trimethylcarbinol, hat Butlerow[1]) ein konstant siedendes Hydrat mit dem Siedepunkt 80° und der Zusammensetzung $2\ C_4H_{10}O + H_2O$ nachgewiesen. In diesem dem Maximum entsprechenden Hydrate (der Siedepunkt des Trimethylcarbinols 84°) überwiegt die Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt. Von eben solcher Zusammensetzung und demselben Siedepunkt ist auch ein Hydrat für den Isopropylalkohol nachgewiesen, welches fast gleichen Siedepunkt mit dem Trimethylcarbinol hat[2]).

Gehen wir zu den Säuren über, so finden wir hier das umgekehrte Verhältniss, d. h. das Ueberwiegen des Wassers in den unzersetzt siedenden Lösungen, welche dem Maximum entprechen, da diejenigen Säuren, welche solche Lösungen bilden, bedeutend höhere Siedepunkte, als das Wasser haben. Für die Propionsäure existirt nach meinen Beobachtungen eine unzersetzt siedende Lösung, welche nur wenige Procent Säure enthält. Für die Buttersäure wurde schon eine unzersetzt siedende Lösung erwähnt, aus 18.4 pCt. Säure und 81.6 pCt. Wasser bestehend (23 Säure und 100 Wasser). Bei Temperaturerniedrigung und bei der Verstärkung der gegenseitigen Wirkung zwischen der Säure und dem Wasser geht das Maximum nach und nach zu der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft über. So enthält bei 312.9 mm Druck die unzersetzt siedende Lösung nur 16.5 pCt. Säure. Es kann sein, dass bei sehr niedriger Temperatur die Lösungen der Buttersäure und des Wassers überhaupt kein Maximum bieten und ähnlich den Lösungen der Essigsäure und des Wassers durch Destillation ganz zersetzt werden, wie dies Roscoe zeigte und später Berthelot bestätigte.

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1871, 155.

[2]) Nach Beobachtungen Erlenmeyer's, Ann. Chem. Pharm. 135, 305.

Diese Aufzählung von Thatsachen ist genügend, um zu zeigen, dass die Zusammensetzung unzersetzt siedender Lösungen wesentlich von dem Unterschiede der Dampfspannkräfte der Flüssigkeiten im freien Zustande abhängt. Bei nahen Spannkräften der die Lösung bildenden Flüssigkeiten nähern sich sowohl Maximum wie Minimum der Proportion — Molekül zu Molekül. Bei ungleichen Spannkräften im Maximum bemerkt man das Ueberwiegen der mehr flüchtigen Flüssigkeit, *im Minimum das der weniger flüchtigen.* Die Existenz dieser sich bemerkbar machenden Punkte darf in keiner Weise als Anzeichen irgend einer besonderen Art der Wechselwirkung zwischen den Körpern dienen; wir sahen, dass die am meisten charakteristischen Fälle von Maximum schon einem schwachen Grade der Wechselwirkung entprechen. Für verschiedene Reihen von organischen Verbindungen kann man die Bildung solcher Art Lösungen für Körper erwarten, die auf der Grenze zwischen löslichen und nicht ganz löslichen in irgend einem Lösemittel stehen. Eine bedeutende Anzahl solcher Lösungen kann man auch für Methylalkohol erwarten. Indem dieser Alkohol den am wenigsten veränderten Wassertypus repräsentirt, wird er zu vielen organischen, im Wasser nicht löslichen Flüssigkeiten sehr geringe Affinität äussern, und sollte er sich mit ihnen in allen Verhältnissen mischen, so werden diese Lösungen das Maximum der Dampfspannkraft haben. So wies unlängst Torpe[1]) auf die Thatsache hin, dass die Mischung fast gleicher Mengen von Methylalkohol und Chlorkohlenstoff bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur zu kochen beginnt, als der Siedepunkt beider Bestandtheile beträgt, nämlich gegen 55.6°, wobei ein grösserer Theil der Flüssigkeit bei 55.9° überdestillirt. Der Siedepunkt von CCl_4 —76° und CH_3O —65°. Durch diese Fähigkeit des Methylalkohols, Mischungen mit Maximum der Spannkraft zu bilden, kann man sich auch die Schwierigkeit erklären, ihn rein durch Destillation der ihn enthaltenden Mischung zu gewinnen.

Wenn auch die Fälle des Minimums einem schon bedeutenden Grade von Wechselwirkung entsprechen, so kann dennoch die Abwesenheit desselben in der Dampfspannungskurve nicht als Beweis der *Abwesenheit chemischer Wechselwirkung zwischen den Körpern* dienen. Man könnte eine Menge Körper anführen mit der klar ausgesprochen Neigung, bestimmte Verbindungen zu bilden, deren Lösungen jedoch kein Minimum der Spannkraft besitzen. So hat die Dampfspannungskurve der Lösungen des Methylalkohols und des Wassers, indem sie besonders bei niederen Temperaturen eine bedeutende Krümmung darstellt, kein Minimum.

Das sich sehr energisch mit Wasser vereinigende Ammoniak bildet kein Minimum der Dampfspannkraft. Seine Lösungen in Wasser

---

[1]) Chem. Soc. J. 35.

kochen bei niedrigerer Temperatur als das Wasser und aus ihnen kann man deshalb durch Kochen alles Ammoniak entfernen. Jedoch enthalten nach den Versuchen von de Coppé die Lösungen von Ammoniak, wenn man nach ihrem Gefrierpunkt urtheilt, das Hydrat $NH_3 + H_2O$.

366. F. Urech: Einwirkungsgeschwindigkeit von Fehling'scher Lösung auf einige reducirende Zuckerarten und Gemische davon.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Darüber wurde in den früheren Berichten XVII, 495 bereits bemerkt, dass dieselbe, wie auch die von Alkali allein, in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchzucker abnimmt. Ob es nur Zufall ist oder in einem inneren Zusammenhange steht, dass für Levulose und Dextrose auch die der Fehling'schen Lösung reductionsaequivalenten Mengen in dieser Reihenfolge abnehmen, ist noch unergründet.

Ich gruppire nachfolgend die Serien wie sie aus den Versuchsanordnungen hervorgingen. Die Zeitdauer ist überall in Stunden in der ersten Colonne angegeben. Die Versuchswerthe sind auf Procente der factischen Kupferoxydulausscheidung berechnet.

I. Gruppe. Parallelserien mit a) Dextrose, b) Invertzucker (durch Invertiren von Saccharose dargestellt), c) Milchzucker, d) Mischung von Hälfte Dextrose und Hälfte Milchzucker. Wie für jede einzelne Zuckerart, so wurde auch für die gemischten Zucker die für Titrationsverfahren reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung angewendet (dasselbe gilt auch für Gruppe II). Unter d) steht das arithmetische Mittel von a und e. Versuchstemperatur 12.3°.

	a	b	c	d	e
3	2.19	6.9	1.13	1.73	1.66
7	7.21	17.83	3.99	5.95	5.60
13	14.79	34.53	8.56	11.68	11.67
21	23.96	49.48	14.37	18.80	19.16
31	32.56	60.93	20.59	26.31	26.57
51	44.03	71.04	32.71	38.38	38.37
83	58.73	79.35	45.93	51.73	52.33
123	73.00	87.06	60.83	66.73	66.91
195	86.03	93.99	76.38	81.25	81.20
291	94.75	98.56	88.55	91.81	91.65
411	98.80	99.90	95.35	97.72	97.07
536			98.52	99.68	99.25

Aus der Uebereinstimmung der Zahlen unter d und e geht hervor, dass die Reductionsbeträge der gemischten Zuckerarten gleich dem arithmetischen Mittel derjenigen der einzelnen sind.

II. Gruppe. Parallelserien von (a) Invertzucker (durch Invertirung von Saccharose dargestellt), (b) künstliche Mischung von Hälfte Levulose und Hälfte Dextrose, (c) Dextrose, (d) Levulose, e enthält aus a und c berechnete Werthe für Levulose, und f aus b und c berechnete nach den Gleichungen $2a - c = e$ und $2b - c = f$. Versuchstemperatur 12.5°.

	a	b	c	d	e	f
4	6.54	6.44	2.64	11.35	10.44	10.24
7	12.62	12.41	5.54	20.63	19.70	19.28
13	24.47	24.20	11.10	38.92	37.84	37.30
21	38.62	37.19	18.63	59.02	58.61	55.75
31	50.87	49.21	26.78	74.82	74.96	71.64
51	64.54	63.25	40.91	87.62	88.17	86.59
83	75.77	74.76	57.14	93.38	94.40	92.38
123	83.66	82.95	72.11	95.52	95.21	93.79
195	91.73	91.81	86.12	96.97	97.34	97.50
291	96.84	95.18	94.90			
411	98.57	98.01	97.73			
536	99.66	99.46	98.93			

Die beiden Serien a und b stimmen ziemlich überein, was ein neuer Beweis ist, dass Saccharose bei der Inversion gleiche Theile Dextrose und Levulose liefert. Die Zahlenwerthe unter e und f zeigen sich bis über die Hälfte des Reductionsbetrages hinaus nahezu als *arithmetisches Mittel von Levulose und Dextrose*, weichen dann aber gegen das Ende hin immer mehr und mehr davon ab; als eine Ursache hiervon erscheint mir die zersetzende Einwirkung des Alkalis, die bei Levulose stärker ist als bei Dextrose und Milchzucker. Es bleibt z. B. von zwei bei Siedetemperatur reductionsaequivalenten Mischungen mit Fehling'scher Lösung in der dextrosehaltigen mehr Kupfersalz unreducirt als in der mit Levulose, beide bei gewöhnlicher Temperatur gehalten.

III. Gruppe. Serien mit Milchzucker und mit Säure erwärmtem Milchzucker (sogen. Invertmilchzucker).

1. Parallelserien mit (a) Milchzucker und mit (b) Invertmilchzucker. Bei beiden wurde für titrimetrisches Verfahren reductions-

aequivalente Menge Fehling'scher Lösung angewendet. Versuchstemperatur 12.0°.

2. Parallelserien mit (c) Milchzucker und mit entsprechend (d) Invertmilchzucker, hier war die Menge des letzteren der Fehling'schen Lösung nicht reductionsaequivalent, sondern überschüssig. Versuchstemperatur 12.5°.

	a	b		c	d
4	1.63	1.94	7	4.27	4.57
7	2.85	3.78	21	14.24	16.23
13	7.04	8.25	79	43.79	51.79
21	12.28	13.48	123	59.24	70.06
51	29.50	31.28	195	74.00	88.00
83	43.17	46.25	291	86.41	99.89
158	59.47	64.41			
230	73.74	79.68			
291	81.34	87.43			
411	90.10	95.44			

Bei der sogen. Inversion des Milchzuckers mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht nach Fudakovsky's[1]) Untersuchungen eine Zuckerart, die wie Glucose sich verhalte und deshalb Lactoglucose genannt wurde, die andere gleichzeitig entstehende und stärker rechtsdrehende Zuckerart wird Galactose auch kurzweg Lactose genannt. Das Reductionsvermögen der Galactose gegen Fehling'sche Lösung beträgt $^4/_5$ von dem der Dextrose. Da nun 4.752 g Dextrose gerade einen Liter Fehling'scher Lösung reduciren, so bedarf es $^4/_5 . 4.752 = 5.94$ g Galactose dazu. Von einer Mischung von $^1/_2$ Galactose und $^1/_2$ Dextrose, das wäre durch Erwärmen mit Säure aus Milchzucker entstandener, sogen. Invertmilchzucker, bedarf es demnach $\frac{5.94 + 4.752}{2} = 5.34$ also die $\frac{6.74}{5.34} = 1.26$ fache Menge Fehling-Lösung von für nicht (mit Säure) invertirtem Milchzucker, eine Bestimmung ergab mir das $\frac{21.96}{18.31} = 1.22$ fache. Schon bevor mir die durch Erwärmen von Milchzucker mit Säuren entstehenden Zuckerarten und ihr Reductionswerth gegen Fehling'sche Lösung bekannt waren, folgerte ich aus der weiter oben erwähnten gleichen Reihenfolge für zunehmende Reductionsgeschwindigkeit und Zunahme der nöthigen

[1]) Diese Berichte XI, 1069.

Gewichtsmengen zur Reduction von Fehling'scher Lösung bei Dextrose und Levulose, dass auch mit Säure invertirter Milchzucker die ihm reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung schneller reduciren werde, als vor dem Invertiren der Milchzucker die ihm reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung reducirt, dies traf auch wirklich ein, und war nun bei der Annahme, invertirter Milchzucker bestehe aus Dextrose und Galactose, leicht erklärlich, denn wenn Galactose nicht so viel langsamer reducirt als Dextrose, dass das arithmetische Mittel beider der Milchzuckergeschwindigkeit gleich käme, so muss, da Dextrose rascher reducirt als Milchzucker, auch die Mischung aus Dextrose und Galactose, also Invertmilchzucker, rascher reduciren als Milchzucker, dies findet auch schon statt bei Anwendung sogar nur reductionsaequivalenter Mischung von invertirtem Milchzucker und Fehling'scher Lösung, und wendet man nur diejenige Menge Fehling'scher Lösung darauf an, welche dem nicht invertirten Milchzucker reductionsaequivalent ist, so ist die Geschwindigkeit noch grösser, weil das Zuckergemisch jetzt das Milchzuckerreductionsaequivalent übertrifft. Es ist nun aber folgendes dieser Erklärung zu entgegnen: die Reductionsgeschwindigkeit des Invertmilchzuckers ist bedeutend geringer als die der Dextrose, ist also in dem Invertmilchzucker Dextrose enthalten, so muss die Galactose viel langsamer reduciren als Dextrose, dann sollte nach Analogie von

	Reductionsgeschwindigkeit	der Levulose	>	Dextrose
	Reductionsvermögen	» »	<	Dextrose,
da	Reductionsgeschwindigkeit	der Galactose	<	Dextrose, auch sein:
	Reductionsvermögen	» »	>	Dextrose,

dem ist aber nicht so, für Galactose ist das Reductionsvermögen geringer als für Dextrose, woraus die Alternative hervorgeht: entweder enthält der Invertmilchzucker keine Dextrose, sondern eine Lactoglucose, die langsamer reducirt als Dextrose neben Galactose, oder aber der Invertmilchzucker enthält Dextrose neben langsamer reducirender Galactose, und der Analogieschluss mit Levulose-Dextrose bezüglich Reductionsvermögen und Reductionsgeschwindigkeit ist unzulässig. Eine Entscheidung darüber wird sich aus Reductionsgeschwindigkeitsbestimmungen mit Galactose allein und künstlichen Gemischen von Galactose und Dextrose in Vergleichung mit denen mit invertirtem Milchzucker ergeben.

Anlässlich von Versuchen, die Fehling'sche Lösung durch andere Körper von einfacherer Constitution als die der Zuckerarten ist, solchen, bei welchen nur ein einziger einfacher Oxydationsmodus anzunehmen ist, z. B. oxalsaures Alkali zu Carbonat, Arsenit zu Arsenat, und daher die Anwendung einer einfachen Geschwindigkeitsgleichung (2) zu erwarten steht, da Alkali hierbei nicht so betheiligt ist, wie bei

Anwendung von Zuckerarten, zu bestimmen, beobachtete ich, dass bei gewöhnlicher Temperatur auch nach langer Zeit keine Reduction stattfindet, hingegen bei höherer, nahe 100°, jedoch nur partiell; bei diesen Temperaturen reducirt sich aber die Fehling'sche Lösung schon durch sich allein, in zugeschmolzener Röhre wird sie ziemlich rasch farblos unter Ausscheidung des Kupferoxyduls.

---

367. F. Urech: 1. Einwirkung von Natronhydratlösung auf Invertzucker, Dextrose und Milchzucker.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Da ich vorerst der Apparate wegen nur die Unterschiede, welche diese Zuckerarten im zeitlichen Verlaufe dieser Reaktion zeigen, bestimmen konnte, untersuchte ich von den zu vergleichenden Zuckerarten möglichst viele zusammen gleichzeitig während ein und derselben Saison im selben Thermostaten. Obschon auch nur zu einer solchen Vergleichung der Unterschiede geringe Temperaturschwankungen durchaus nicht durchweg belanglos sind, da z. B. bei sehr verschieden schnell verlaufenden Reaktionen Temperaturschwankungen im Anfang der schneller verlaufenden Reaktion zu sehr unrichtigen Beurtheilungen führen könnten, so machen sie bei überhaupt langsamen Reaktionen und nur wenige Zehntelgrade gegen das Ende hin betragend eine richtige Beurtheilung nicht unmöglich.

Bei folgender Seriengruppe I, aus (1) Invertzucker, (2) Dextrose, (3) Milchzucker bestehend und bei 12.5° bestimmt, kam je 2 mal so viel Natronhydrat, als in gleichem Volum Fehling'scher Lösung enthalten ist, zur Einwirkung; bei Seriengruppe II hingegen nur dieselbe Menge bei der Versuchstemperatur 12°. Die Zeitdauer ist in Stunden in erster Colonne angegeben. Wie schon in früherer Abhandlung[1]) angegeben wurde, verläuft diese Reaktion nach der Geschwindigkeitsgleichung $\frac{du}{dt} = au$, deren Integrationsconstante $a = \frac{\log \frac{u_0}{u}}{\log \varepsilon . t}$ ist; wenn nun auch die Werthe von a einer Serie nicht durchweg gut übereinstimmen, so geht doch aus der Vergleichung der zum selben

---

[1]) Diese Berichte XVII, 495.

Zeitintervall der drei Serien gehörenden Werthe unzweifelhaft hervor, dass die Geschwindigkeit in der Reihenfolge Invertzucker, Dextrose, Milchzucker abnimmt, und aus aus den Versuchsergebnissen über Einwirkung von Fehling'scher Lösung auf diese Zuckerarten und auf Levulose (vorhergehende Abhandlung) kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass Levulose auch hier voranstehen muss, sie verursacht die grössere Geschwindigkeit des Invertzuckers gegenüber Dextrose.

I. Gruppe.

	1.	log a	2.	log a	3.	log a
72	44.74	$\bar{3}.915$	28.13	$\bar{3}.563$	20.37	$\bar{3}.500$
120	63.80	$\bar{3}.927$	45.24	$\bar{3}.700$	28.33	$\bar{3}.443$
216	76.67	$\bar{3}.828$	63.68	$\bar{3}.671$	50.37	$\bar{3}.511$
336	84.25	$\bar{3}.740$	75.36	$\bar{3}.620$	57.00	$\bar{3}.400$
475	90.40	$\bar{3}.694$	88.50	$\bar{3}.658$	79.19	$\bar{3}.519$
601	93.00	$\bar{3}.646$	92.34	$\bar{3}.730$	86.56	$\bar{3}.523$
744	—	—	97.00	$\bar{3}.763$	91.40	$\bar{3}.518$

II. Gruppe.

	1.	log a	2.	log a	3.	log a
123	54.55	$\bar{3}.807$	33.33	$\bar{3}.518$	32.60	$\bar{3}.506$
218	71.46	$\bar{3}.759$	64.29	$\bar{3}.674$	43.83	$\bar{3}.422$
293	78.72	$\bar{3}.723$	72.22	$\bar{3}.640$	58.52	$\bar{3}.477$
365	82.61	$\bar{3}.680$	81.82	$\bar{3}.669$	63.31	$\bar{3}.558$
458	87.5	$\bar{3}.687$	85.29	$\bar{3}.622$	80.74	$\bar{3}.556$

Die Temperaturdifferenz von $^1/_2{}^0$ beider Gruppen gestattet bezüglich des Einflusses der Wassermenge keine genaue Schätzung, eine etwas geringere Geschwindigkeit bei doppelter Wassermenge kann aber doch wohl daraus abgeleitet werden. Schon stärker tritt die mit der Concentration zunehmende Geschwindigkeit hervor bei Vergleichung der Natronhydrat-Serie I, 2 mit der nächststehenden, bei welcher die 3fache Menge Natronhydrat von der in gleichem Volumen Fehling'scher Lösung enthaltenen zur Anwendung kam bei der Temperatur 12.5°.

Stunden		log a	Stunden		log a
1	0.77	$\bar{3}.807$	62.5	45.19	$\bar{3}.988$
4.5	8.84	$\bar{2}.313$	86.25	52.11	$\bar{3}.931$
14.5	20.0	$\bar{2}.187$	120.5	63.25	$\bar{3}.919$
24.0	29.6	$\bar{2}.165$	147	72.88	$\bar{3}.948$
39.5	35.96	$\bar{2}.049$	195.25	80.95	$\bar{3}.929$
52.75	39.61	$\bar{3}.975$	—	—	—

Von den beiden analytischen Methoden, titrimetrische und polarimetrische, von denen erstere bei den Serien der Gruppe I und II angewendet wurden, ist die polarimetrische die einfachere und genauere, jedoch lassen sich mit nur 2 dem langen Röhren nicht stark verdünnte Zuckerlösungen bestimmen.

Da Dextrose wie auch Milchzucker im birotirenden Zustande eine andere molekulare Constitution haben werden als im normal rotirenden, so kommt in Frage, ob dieselbe nicht von Einfluss auf die Einwirkungsgeschwindigkeit von Alkali sei. Es wäre dies nur dann für die ganze Dauer möglich, wenn der Uebergang der Birotation in die normale nicht so schnell stattfände, wie ich sie bei Gegenwart von Alkali beobachtet habe (diese Berichte XVI, 2270); bei einem Alkaligehalt wie in den Serien der Gruppe II beträgt die Retrorationsdauer für die dort angegebene Temperatur nur etwa 4 bis 5 Stunden, also weniger als der 100ste Theil der Reaktionsdauer. Um aber auch für die Anfangsgeschwindigkeit einen allfällig störenden Einfluss zu vermeiden, habe ich sowohl bei diesen, als auch bei den Reduktionsbestimmungen der Fehling'schen Lösung den Zucker immer zuerst in Wasser allein gelöst und so lange stehen gelassen, als zur Erreichung der Normalrotation nöthig ist und dann erst mit der alkalischen Lösung gemischt.

Berichtigend füge ich hier noch bei, dass meine in diesen Berichten XV, 2130 angegebene Beobachtung über die weitere Abnahme der Normalrotation bei Gegenwart von Ammoniak von der chemischen Einwirkung des letzteren herrührt, wodurch der Milchzucker ähnlich wie durch fixes Alkali in andere Verbindungen übergeht. Gleiches gilt auch für die in derselben Abhandlung erwähnte Wirkung starker Salzsäure; es waren mir damals die betreffenden Untersuchungen Fudakowsky's nicht bekannt. Seither habe ich berechnet, dass die wieder eintretende Zunahme der Rotation nahezu entsprechend dem arithmetischen Mittel beider zu gleichen Theilen entstehenden Zuckerarten ist, dasselbe beträgt, da Glucodextrose die specifische Drehung 52.6 und Galactose 92° hat, das $\frac{72}{54} = 1.33$fache der specifischen

Normalrotation des Milchzuckers; meine Versuchsserien ergaben approximativ das $\frac{9.33}{6.66} = 1.4$fache.

Dass die Inversionsgeschwindigkeit des Milchzuckers sich successive bestimmen lässt, geht schon aus eben gemachter Berichtigung über die vor mehreren Jahren ausgeführten polarimetrischen Bestimmungen hervor, sie ist beträchtlich langsamer als die der Saccharose. An sehr alten Milchzuckerlösungen beobachtete ich einige Male, dass ihr Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ganz wenig zugenommen hatte, möglicherweise konnte dies die Wirkung einer beginnenden Invertirung durch spurweise Verunreinigung durch Säuren gewesen sein. Auch der öfters vorkommende gelbliche Farbenton an Milchzucker erinnert an den gleichen von invertirter Milchzuckerlösung.

2. Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose.

Ausser Natronhydrat habe ich noch Kalihydrat in Parallelversuchen mit ersterem bezüglich Einwirkungsgeschwindigkeit auf Dextrose bei 12.5° und dem Mischungsverhältniss von 1 Molekül Dextrose, 32.24 Molekülen Alkalihydrat, 11.89 Molekülen Wasser bestimmt. Für beide Basen zeigte sich kein grosser Unterschied, ausgenommen innerhalb des ersten Fünftels der Umsetzung, innerhalb dieses Betrages waren aber auch die Integrationsconstanten für successive Zeitintervalle für ein und dieselbe Base nicht übereinstimmend. (Aehnliche Erfahrungen machte ich auch bei den weiter oben zusammengestellten Serien, sowie auch bei den nachfolgenden über den Rotationsrückgang birotirender Zuckerarten trotz aller Vorsichtsmaassregeln gegen Temperaturvariationen beim Mischen. Auffallend war mir, dass öfters abnorm grosse numerische Werthe der Constante mit abnorm kleinen wechselten, so dass die mittlere Constante aller Bestimmungen nicht stark differirte von dem Mittel der grösseren Anzahl mehr zusammenstimmenden Constanten[1]), dennoch habe ich in den hier zusammen-

[1]) Solche Compensationen von unregelmässiger Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes scheinen mir nach dem Gesetz der Erhaltung der Kraft und kinetischen Molekulartheorie, der zufolge die Geschwindigkeit der Molekular- und Atombewegung auch für gleichartige Moleküle eines Reaktionssystemes ungleich ist, nicht unmöglich und selbst temporär locale Reaktionsrückgänge bei umkehrbaren Reaktionen nicht widersinnig zu sein. Als Ausnahmefälle von kurzer Dauer ist es aber Zufall, wenn eine Serienprobe local und temporär damit zusammentrifft, und hängt die numerische Wahrnehmung von der analytischen Methode ab. Da ich mit in Bezug darauf vorgenommenen Versuchen noch beschäftigt bin, werde ich nach ihrer Beendigung den Ergebnissen derselben entsprechende theoretische Entwickelungen folgen lassen.

gestellten Serien nur die Werthe der nahe zusammenstimmenden Constanten aufgeführt und die stark abweichenden im Anfang der Reaktion verworfen, weil sie, mit der allgemeinen Formel im Widerspruch, noch unermittelten störenden Einflüssen zugeschrieben werden müssen.) Durch Natronhydrat waren nach 251 Stunden, durch Kalihydrat nach 231 Stunden 50 pCt. des Zuckers gegen Fehling'sche Lösung reduktionsunfähig geworden. Ausführlichere Angaben und Schlüsse auf die Affinitätsgrösse unterlasse ich bis nach Vollendung von Bestimmungen auch mit den alkalischen Erden.

368. F. Urech: Ueber den Birotationsrückgang der Dextrose.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Schwerlöslichkeit des Milchzuckers in Wasser lässt bei Strobometern, an denen sich nicht längere als 2 Decimeterröhren anbringen lassen, nur innerhalb weniger Grade den relativ schnellen Uegergang der sogenannten Birotation in die normale successive bestimmen, was genaue Resultate sehr erschwert, für höhere Temperaturen noch mehr, weil die Geschwindigkeit grösser wird. Günstiger erschien daher die viel leichter lösliche und auch Birotation zeigende Glucose, wenn sie nicht etwa eine viel kürzere Rotationsrückgangsdauer hat. Letzteres ist nicht der Fall. Wie aus nachfolgenden zwei Parallelserien zu entnehmen ist, sind für verdünnte Lösungen die Unterschiede beider Zuckerarten gering.

Serie 1) Milchzucker. Temp. 14.5° 5.2 g in 100 ccm		Serie 2) Glucose. Temp. 14.5° 5.19 g in 100 ccm	
Zeit	log a	Zeit	log a
62'	$\bar{3}.666$	19'	$\bar{3}.712$
125'	$\bar{3}.633$	57'	$\bar{3}.693$
195'	$\bar{3}.642$	125'	$\bar{3}.620$
262'	$\bar{3}.692$	382'	$\bar{3}.788$
323	$\bar{3}.692$	562'	$\bar{3}.620$
Mittel der Constanten $\bar{3}.6659$		Mittel der Constanten $\bar{3}.691$	

Bei den Bestimmungen der Glucose (aus Honig) bei niedriger Temperatur erhielt ich, abweichend von bisherigen Angaben, einen etwas grösseren Anfangsrotationswerth. Die numerische Angabe der Literatur über den sogenannten Birotationswerth ist eigentlich nicht genau ein solcher, sondern etwas geringer 1 : 1.95. Da die Abnahme der anfänglichen Rotation sogleich nach Auflösen in Wasser beginnt und die Geschwindigkeit mit der Temperatur sehr stark zunimmt, so wird man mit möglichst schneller Fertigkeit beim Lösen (was ausserordentlich feines Pulverisiren erfordert) und Ablesen dem eigentlichen Anfangsrotationswerthe noch um so näher kommen, bei je niedrigerer Temperatur man die Versuche anstellt; auf diesem Wege erhielt ich Verhältnisse zwischen 1 : 2 bis 2.2 durchschnittlich 1 : 2.1, und indem ich den entsprechenden sogenannten Birotationswerth bei Berechnung der Integrationsconstante a von der Geschwindigkeitsgleichung $\frac{du}{dt} = au$, welche wie für Milchzucker[1]) auch für Glucose Anwendung hat, zu Grunde legte, erhielt ich eine bessere Uebereinstimmung der Werthe von a, als wenn ich von einem wirklichen Birotationswerthe ausging. Für Milchzucker habe ich dieses höhere Superbirotationsverhältniss nicht gefunden, sondern das bisher bekannte Subbirotationsverhältniss 1 : 1.6; die Versuchstemperatur betrug zwar 14°, aber der gleichzeitige Parallelversuch mit Glucose ergab für diese dennoch den höheren Werth:

Serie 1) Milchzucker, Concentration 5.2 g in 100 ccm.

$$\text{Anfangsrotation : Endrotation } \frac{8.55}{5.2} = 1.62 : 1.$$

Serie 2) Glucose, Concentration 5.19 g in 100 ccm.

$$\text{Anfangsrotation : Endrotation } \frac{11.5}{5.52} = 2.08 : 1.$$

Serie 3) Glucose, Concentration 3.02 g in 100 ccm.

$$\text{Anfangsrotation : Endrotation } \frac{6.96}{3.18} = 2.19 : 1.$$

Serie 4) Glucose, Concentration 16.92 g in 100 ccm.

$$\text{Anfangsrotation : Endrotation } \frac{38.00}{18.32} = 2.07 : 1.$$

Der Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit des Rotationsrückgangs stellt sich aus zwei folgenden Parallelserien als ein sehr geringer heraus. Versuchstemperatur 14.5°.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2270.

Serie 3) 3.02 g Glucose in 100 ccm		Serie 4) 16.92 g Glucose in 100 ccm	
Zeit	log a	Zeit	log a
25'	$\bar{3}.825$	30'	$\bar{3}.753$
59'	$\bar{3}.859$	60'	$\bar{3}.887$
96'	$\bar{3}.936$	102'	$\bar{3}.877$
148'	$\bar{3}.900$	148'	$\bar{3}.913$
207'	$\bar{3}.872$	211'	$\bar{3}.980$
268'	$\bar{3}.872$	265'	$\bar{3}.972$
323'	$\bar{3}.897$	330'	$\bar{3}.896$
388'	$\bar{3}.861$	387'	$\bar{3}.980$
Mittlere Constante $\bar{3}.879$		Mittlere Constante $\bar{3}.914$	

Bei so geringer Wirkung der Wassermenge gestatten folgende drei Serien nebst Serie 4), obschon sie in der Concentration nicht übereinstimmen, doch eine vorläufige Schätzung des Temperatureinflusses auf diese Geschwindigkeit.

Serie 5) Temp. 1.0° 15.24 g in 100 ccm		Serie 6) Temp. 0.5° 17.0 g in 100 ccm		Serie 7) Temp. 3.7° 10.05 g in 100 ccm	
Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a
37'	$\bar{3}.305$	17'	$\bar{3}.270$	17'	$\bar{3}.516$
41'	$\bar{3}.355$	100'	$\bar{3}.283$	34'	$\bar{3}.467$
101'	$\bar{3}.352$	157'	$\bar{3}.298$	64'	$\bar{3}.566$
137'	$\bar{3}.239$	214'	$\bar{3}.303$	125'	$\bar{3}.463$
244'	$\bar{3}.323$	288'	$\bar{3}.269$	190'	$\bar{3}.389$
306'	$\bar{3}.219$	375'	$\bar{3}.247$	308'	$\bar{3}.547$
426'	$\bar{3}.251$	457'	$\bar{3}.280$	430'	$\bar{3}.450$
543'	$\bar{3}.318$	573'	$\bar{3}.292$	605'	$\bar{3}.439$
663'	$\bar{3}.328$	672'	$\bar{3}.280$	725'	$\bar{3}.452$
785'	$\bar{3}.310$	765'	$\bar{3}.200$	845'	$\bar{3}.530$
906'	$\bar{3}.277$	935'	$\bar{3}.323$	Mittel d. Constanten $\bar{3}.485$	
1031'	$\bar{3}.327$	1140'	$\bar{3}.263$		
1276'	$\bar{3}.365$	1390'	$\bar{3}.248$		
1466'	$\bar{3}.301$	1715'	$\bar{3}.353$		
Mittel d. Constanten $\bar{3}.307$		Mittel d. Constanten $\bar{3}.286$			

Tübingen, 1884.

369. J. Herzfeld: Ueber einige Derivate des Toluchinolins.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Bei meiner durch eine Mittheilung von Fischer und Willmack veranlassten vorläufigen Publication über Toluchinolinderivate[1]), hatte ich auch zwei Sulfosäuren beschrieben, welche aus einem fabrikmässig hergestellten Toluchinolin unbekannten Ursprungs dargestellt waren. Ich hatte dieselben vorläufig mit (*a*) und (*b*) Toluchinolinsulfosäure bezeichnet und wegen des Siedepunktes des wiederholt fraktionirten Toluchinolins die Vermuthung ausgesprochen, dass sie Sulfosäuren des *o*-Toluchinolins seien.

Um diese Frage zu erledigen, habe ich die Sulfosäure des reinen, synthetisch dargestellten *o*-Toluchinolins und, als ich hier nur die eine der beiden früheren Sulfosäuren erhielt, auch die Sulfosäure des *p*-Toluchinolins untersucht und verglichen.

Die Untersuchung hat ergeben, dass nur meine frühere (*b*) Säure vom *o*-Toluchinolin abstammt, die (*a*)-Säure dagegen zum *p*-Toluchinolin gehört, und dass demnach das fabrikmässig dargestellte Material, von dem ich ausgegangen war, trotz des scheinbar constanten, dem *o*-Toluchinolin naheliegenden Siedepunkts, ein Gemenge von *o*- und *p*-Toluchinolin war.

Bei nicht reinem Ausgangsmaterial an Toluidin lassen sich demnach die entstehenden isomeren Toluchinoline noch schwerer trennen, als die isomeren Toluidine selbst. Dagegen lässt sich in dem Gemenge der isomeren Toluchinoline ein Gehalt an *p*-Toluchinolin leicht durch Sulfuriren an der schwer löslichen Sulfonsäure erkennen.

Die erlangten Daten erlaube ich mir im Folgenden kurz berichtigend nachzutragen.

Orthotoluchinolinmonosulfosäure.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich *o*-Toluchinolin vom Siedepunkt 248° (corr.), welches ich nach bekannter Vorschrift von Skraup aus reinem *o*-Toluidin darstellte und wiederholt fraktionirte.

o-Toluchinolinsulfosäure wurde aus derselben durch Sulfuriren wie früher mit rauchender Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.89 dargestellt. Jedoch erst nach längerem Stehen schied sich aus der in Wasser gelösten Reaktionsmasse die Säure in glänzenden, prismatischen, farblosen Nadeln aus. Die Säure, wie ihr Baryt- und Kalisalz sind sehr leicht löslich.

[1]) Diese Berichte XVII, 903.

o-toluchinolinsulfosaurer Baryt ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in wasserfreien rhombischen Tafeln, die, bei 130° getrocknet, ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3ba)N$
$BaSO_4$	39.1	39.8 pCt.

o-toluchinolinsulfosaures Kalium krystallisirt aus Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, wasserfrei in grossen Tafeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3K)N$
K_2SO_4	66.23	66.6 pCt.

o-Oxytoluchinolin. Die Natronschmelze ergab eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, die in heisser Sodalösung löslich ist, und am leichtesten dadurch gereinigt werden kann, dass man die Lösung in Soda mit Säure genau neutralisirt. Vorsichtig erhitzt sublimirt der Körper in büschelförmig gruppirten Nadeln. Gegen 240° beginnt er zu verkohlen und schmilzt zwischen 245—248°. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine röthlich-braune Färbung. Bei 105° getrocknet ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8.OH.N$
C	75.80	75.47 pCt.
H	5.82	5.66 »

o-Methoxytoluchinolin. Gleiche Theile Oxytoluchinolin und Kali wurden in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dickflüssiges, dunkelroth gefärbtes Oel, das in der Kälte nicht erstarrte und zwischen 225—230° destillirte.

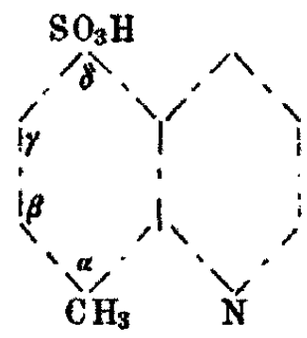
Platinsalz. Dasselbe krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in gelbgefärbten, in Wasser und Aether schwer löslichen Nadeln. Bei 120° getrocknet ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8.OCH_3.HCl)_2PtCl_4$
Pt	27.16	27.09 pCt.

Beim Vergleich der eben beschriebenen Sulfosäure und der daraus dargestellten Oxyverbindung mit den in meiner früheren Mittheilung als *o*-Toluchinolin(*b*)sulfosäure und (*b*)Oxytoluchinolin bezeichneten Körpern ergab sich die völlige Identität derselben, und ebenso zeigten sie sich als identisch mit den ebendaselbst von mir synthetisch aus *o*-Amido-*p*-toluolsulfosäure dargestellten, als α-Methyl-δ-chinolinsulfosäure und δ-Oxy-α-methylchinolin bezeichneten

Verbindungen. Die früher von mir gemachte Schmelzpunktsangabe der Oxyverbindungen hat sich dabei als unrichtig herausgestellt, nachdem diese Körper ganz analysenrein erhalten worden waren.

Die Constitution der durch Sulfurirung von *o*-Toluchinolin entstehenden Säure ist demnach:



α-Methyl-*δ*-chinolinsulfosäure.

Paratoluchinolinmonosulfosäure.

Das angewandte *p*-Toluchinolin, aus reinem *p*-Toluidin nach Skraup dargestellt, siedete bei 259—261° (corr.). Die wie oben hieraus gewonnene *p*-Toluchinolinsulfosäure erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser. Beim Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser schied sich fast alle Säure sofort aus. Sie krystallisirt in schuppenförmigen Blättchen. Die Alkalisalze sind leicht, die Baryt-, Kalk-, Kupfersalze dagegen schwer löslich.

p-toluchinolinsulfosaures Baryum ist in Wasser schwer löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Salz wurde bei 130° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3ba)N$
$BaSO_4$	38.9	39.8 pCt.

p-toluchinolinsulfosaures Kalium ist in Wasser leicht löslich. Bei 130° getrocknet gab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8 . SO_3K . N$
K_2SO_4	66.02	66.6 pCt.

p-Oxytoluchinolin. Die Natronschmelze ergab einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, von vanilleähnlichem Geruche. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 95—96°. Er sublimirt und destillirt unzersetzt und krystallisirt leicht aus Chloroform und Benzol in farblosen Nädelchen. Wegen seiner Löslichkeit in heisser Sodalösung lässt er sich auch mit Vortheil auf oben angegebene Weise reinigen. Die Base ist schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt sie in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung.

Platinsalz. Dasselbe krystallisirt in zarten, orangegelben Nadeln, die schwer löslich in Wasser und Aether sind.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8.OH.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$
Pt	26.7	26.98 pCt.
H_2O	4.8	4.7 »

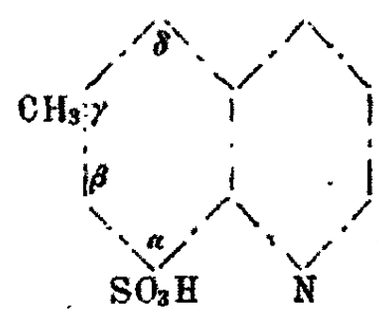
p-Methoxytoluchinolin. Die Darstellung geschah wie bei der *o*-Verbindung. Der ätherische Auszug hinterlässt eine dickflüssige, braunroth gefärbte ölige Masse von schwachem Geruche. Beim Destilliren geht ein gelbbraunes Oel über.

Platinsalz. Aus der salzsauren Lösung des Aethers fällt das Salz als brauner, krystallinischer Niederschlag, der sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8.OCH_3.HCl)_2PtCl_4+4H_2O$
Pt	24.6	24.1 pCt.
H_2O	9.1	8.8 »

Diese Resultate erweisen die Identität der *p*-Toluchinolinsulfosäure und des *p*-Oxytoluchinolins mit den früher von mir als Toluchinolin(*a*)sulfosäure und (*a*)Oxytoluchinolin bezeichneten Körpern. Die gleiche Uebereinstimmung ergiebt sich für die von Fischer und Willmack[1]) synthetisch aus *p*-Amido-*m*-sulfosäure dargestellten und als *γ*-Methyl-*α*-chinolinsulfosäure und *α*-Oxy-*γ*-methylchinolin beschriebenen Verbindungen.

Die Constitution der durch Sulfurirung von *p*-Toluchinolin entstandenen Säure ist demnach



γ-Methyl-*α*-chinolinsulfosäure.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

[1]) Diese Berichte XVII, 440.

370. Victor Meyer und Ernst Schulze: Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminsalzen auf Pflanzen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Der Chemismus der Stickstoff-Assimilation im Pflanzenorganismus ist bekanntlich noch unaufgeklärt. Wir wissen, dass Nitrate und Ammoniaksalze in die Pflanzen eintreten und in den letzteren bei der synthetischen Bildung von Eiweisssubstanzen und anderen organischen Stickstoffverbindungen Verwendung finden. Dass stickstoffreie, organische Stoffe dabei mitwirken, muss man annehmen; in welcher Weise aber der Bildungsprocess verläuft, ist ganz unbekannt. Wir kennen keine in den Pflanzen vorkommende organische Substanz, welche im Stande ist, bei niederer Temperatur die genannten Salze oder deren Bestandtheile aus verdünnten Lösungen aufzunehmen und sich mit ihnen zu verbinden.

Einen ganz anderen Charakter als jene indifferenten Salze zeigen nach den Untersuchungen des Einen von uns diejenigen des Hydroxylamins. Diese Base verhält sich organischen Sauerstoffverbindungen gegenüber äusserst agressiv; es ist erstaunlich, mit welcher Leichtigkeit carbonylhaltige Verbindungen durch dieselbe in stickstoffhaltige Körper verwandelt werden. Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe nehmen Hydroxylamin aus der verdünntesten wässerigen Lösung begierig auf, und wir können hinzufügen, dass auch Traubenzucker die Base mit Leichtigkeit assimilirt und sich dabei in einen stickstoffhaltigen Syrup verwandelt. Was aber diese Reaktionen besonders bemerkenswerth macht, ist die Thatsache, dass sie sich in vielen Fällen mit gleicher Leichtigkeit an den Salzen des Hydroxylamins wie an der freien Base durchführen lassen.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass aldehydartige und ketonartige Körper im Pflanzenorganismus vorkommen[1]), dass auch die für die Pflanze so wichtigen Kohlehydrate zum Theil zu denselben gehören, so muss sich die Frage aufdrängen, ob vielleicht das Hydroxylamin, dessen Zusammensetzung ja in der Mitte zwischen der der beiden Nährsubstanzen Ammoniak und Salpetersäure steht, bei der Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen eine Rolle spiele. Man könnte sich denken, dass im pflanzlichen Stoffwechsel die Salpetersäure durch Reduktion, das Ammoniak durch Oxydation in Hydroxylamin übergeht und dass dieses sich mit aldehyd- oder ketonartigen Körpern vereinigt.

---

[1]) Wir erinnern daran, dass nach den Beobachtungen von J. Reinke (Untersuchungen aus dem botan. Laborat. in Göttingen II, 187) in grünen Pflanzentheilen ein flüchtiger aldehydartiger Körper sich vorfindet.

Gelänge es durch Versuche Stützen für diese Annahme zu gewinnen, so würde die Assimilation des Stickstoffs begreiflicher erscheinen als bisher. Die Pflanze würde, indem sie Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Lösungen verarbeitet, nichts anderes thun, als was der Chemiker im Laboratorium beim Zusammenbringen der Base mit Carbonylverbindungen nachzubilden vermag.

Bei Einwirkung des Hydroxylamins auf die genannten Verbindungen entstehen bekanntlich Oximid-Körper (Aldoxime, Acetoxime, Isonitrososäuren), welche die Gruppe C=NOH enthalten; da nun bei den letzteren durch reducirende Processe die Oximidogruppe unter Bildung von Alaninen in die Amidgruppe übergeführt wird, so würde die synthetische Bildung von Amidkörpern in der Pflanze ebenfalls erklärlich sein.

Eine experimentelle Bearbeitung der aufgeworfenen Frage ist ohne Zweifel mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Man könnte denken, dass vor Allem zu entscheiden sei, ob Hydroxylamin in den Pflanzen vorhanden ist oder nicht. Allein da organische Substanzen aus denjenigen Körperklassen, auf welche Hydroxylamin lebhaft einwirkt, jedenfalls in der Pflanze sich vorfinden, so ist es möglich, dass die genannte Base unmittelbar, nach ihrer Bildung aus Salpetersäure oder Ammoniak, sich mit denselben vereinigt und demnach in der Zeiteinheit nur in so geringer Menge in den Pflanzen auftritt, dass ihr directer Nachweis nicht gelingt, welcher zudem durch das gleichzeitige Vorhandensein vieler anderer Substanzen in den Extrakten erschwert ist. Die Thatsache, dass bis jetzt Hydroxylamin in Pflanzenextrakten nicht aufgefunden wurde, kann demnach kaum als ein Beweis für die Unrichtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthungen betrachtet werden.

Auf einem anderem Wege schien man der Lösung jener Frage näher kommen zu können; es schien angezeigt zu prüfen, ob man Pflanzen eben so gut oder vielleicht besser mit Hydroxylaminsalzen ernähren könne, wie mit Nitraten oder Ammoniaksalzen. Wir haben daher im Sommer 1883 Vegetationsversuche in wässrigen Nährstofflösungen mit Mais- und Gerstepflanzen angestellt[1]). Einem Theil dieser

---

[1]) Es versteht sich von selbst, dass wir bei Ausführung dieser Versuche die Vorschriften befolgten, welche von den um Ausbildung der oben genannten Methode verdienten Experimentatoren gegeben worden sind. Wir liessen die Mais- und Gerstekörner zwischen feuchtem Fliesspapier keimen; die gekeimten Samen wurden dann auf Gaze, welche über ein mit Wasser gefülltes Gefäss gespannt war, so befestigt, dass die Wurzelchen in das Wasser eintauchten. Nachdem die Keimpflänzchen eine genügende Grösse erreicht hatten, wurden sie in die Nährstofflösungen versetzt. Die letzteren befanden sich in Gläsern, welche ca. $1^1/_3$ L Flüssigkeit fassten: im Deckel derselben wurden die Pflänzchen mit Hülfe eines durchbohrten Korks und etwas Watte fest gemacht. Die Gläser waren mit einer undurchsichtigen Hülle umgeben, so dass nur

Pflanzen wurde der Stickstoff in Form eines Nitrats zugeführt, einem andern in Form eines Ammoniaksalzes, einem dritten in Form einer Hydroxylaminverbindung.

Die für die Versuche verwendete nitrathaltige Nährstofflösung enthielt in einem Liter

0.25 g $CaSO_4$,
0.25 g $MgSO_4$,
0.50 g KH_2PO_4,
0.15 g NaCl,
0.80 g $Ca(NO_3)_2$,

ausserdem eine ganz geringe Menge von Eisenchlorid. Zwei andere Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass in der obigen Mischung das Calciumnitrat durch eine äquivalente, die gleiche Stickstoffmenge enthaltende Quantität einerseits von Ammoniumsulfat, andererseits von schwefelsaurem Hydroxylamin ersetzt, im Uebrigen aber das gleiche Salzgemenge verwendet wurde; in einer vierten Mischung wurde der Stickstoff in Form von salzsaurem Hydroxylamin gegeben[1]. Alle Lösungen besassen saure Reaktionen[2].

Ueber das Verhalten der so ernährten Pflänzchen ist folgendes zu sagen: Die Salpetersäurepflänzchen[3]) entwickelten sich gut, trieben bald neue Blätter und hatten bis zum Abbrechen der Versuche ein durchaus gesundes Aussehen. Auch die Ammoniakpflänzchen entwickelten sich anfangs gut; später aber blieben sie hinter den Salpetersäurepflänzchen bedeutend zurück, — eine Erscheinung, welche bei derartigen Versuchen in der Regel beobachtet worden ist[4]).

Die Hydroxylaminpflänzchen dagegen zeigten gar keine Fortentwicklung; ihr Wachsthum stockte, sobald sie in die hydroxylaminhaltige Lösung eingesetzt waren. Schon nach kurzer Zeit begannen die Blattspitzen einzutrocknen und nach fünf bis sechs Tagen waren die Pflänzchen abgestorben.

---

der obere Theil der Pflänzchen, nicht die in die Lösung eintauchenden Wurzeln vom Licht getroffen wurden. Wir stellten dieselben in den Fenstern eines nach Süden gelegenen Zimmes auf. Die Nährstofflösungen wurden jede Woche erneuert.

[1]) Die zur Verwendung gekommenen Hydroxylaminsalze enthielten etwas Ammoniak; doch war der Gehalt daran nur unbedeutend.

[2]) Unsere Versuche sind angestellt worden, bevor O. Löw seine interessanten Experimente über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Algen veröffentlicht hatte (Pflüger's Arch. f. die ges. Physiologie Bd. 32, 113).

[3]) Man möge uns gestatten, der Kürze halber diese Bezeichnung für die in der nitrathaltigen Nährstofflösung gezogenen Pflanzen zu gebrauchen und in analoger Weise auch die andern Pflänzchen zu bezeichnen.

[4]) Man vergl. A. Mayer, Agriculturchemie, 2. Aufl., I, S. 172.

Dieses Resultat veranlasste uns noch, einige von denjenigen Pflänzchen, welche bisher in der nitrathaltigen Lösung vegetirt hatten, in die hydroxylaminhaltige Lösung zu versetzen. Auch diese waren nach fünf bis sechs Tagen abgestorben.

Pflanzen der gleichen Art, welche mit ihren Wurzeln in destillirtes Wasser eingesetzt waren, entwickelten sich weit besser als die Hydroxylaminpflänzchen; sie trieben einige Blätter und erwiesen sich noch als gesund, als jene schon zu Grunde gegangen waren.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass Hydroxylaminsalze Gifte für die Pflanzen sind — wie diese Salze nach den Versuchen Bertoni's [1]) auch auf Thiere eine giftige Wirkung haben.

Einige weitere, allerdings nur beiläufige Versuche ergaben, dass Hydroxylaminsalze auch in stark verdünnten Lösungen antiseptisch wirken. Von einer wässerigen Gelatinelösung blieb ein mit etwas Hydroxylamin versetzter Theil mehrere Wochen hindurch bei Sonnentemperatur anscheinend unverändert, während die übrige Lösung bald faulig und übelriechend wurde. Aehnlich verhielt sich ein wässeriger Heuextrakt; derselbe blieb nach Zusatz von etwas Hydroxylaminsalz klar, während er ohne solchen Zusatz bald trübe wurde und sich mit Schimmel bedeckte.

Soll man nun das Ergebniss dieser Versuche als einen Beweis für die Unrichtigkeit der in Betreff der Mitwirkung des Hydroxylamins bei der Stickstoffassimilation von uns ausgesprochenen Vermuthungen ansehen?

Die Berechtigung einer solchen Schlussfolgerung erscheint doch noch fraglich. Es ist begreiflich, dass ein so reaktionsfähiger Körper, wie das Hydroxylamin, schädlich zu wirken im Stande ist, wenn man ihn in grösseren Mengen durch die Wurzeln in die Pflanzen einführt [2]). Die Sachlage kann eine ganz andere sein, wenn der genannte Körper in gewissen Theilen der Pflanze bei der Bildung stickstoffhaltiger organischer Körper auf Kosten des Stickstoffs von Nitraten und Ammoniaksalzen nur als Uebergangsprodukt auftritt. Es sei daran erinnert, dass z. B. Peptone [3]) eine giftige Wirkung ausüben, wenn man eine Lösung derselben in die Adern eines Thieres

---

[1]) Gazetta chimica 1882, S. 199; diese Berichte XV, 2272.

[2]) Wenn das Hydroxylamin sich, wie O. Löw aus seinen oben erwähnten Versuchen schliesst, mit Eiweissstoffen zu verbinden vermag, so würde eine solche Erscheinung besonders leicht verständlich sein.

[3]) Archiv für Anatomie und Physiologie 1880, S. 33 sowie diese Berichte XIII, 935.

einspritzt, während sie doch zugleich im Thierkörper als nothwendige Zwischenprodukte bei der Verdauung entstehen.

Die von uns aufgeworfene Frage darf daher wohl auch jetzt noch als eine diskutirbare bezeichnet werden.

Zürich, im Juni 1884.

---

371. Victor Meyer und Hans Kreis: Ueber die Homologen des Thiophens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Während die Darstellung kohlenstoffreicherer Thiophenderivate nach den Methoden, welche Bayer, sowie Friedel und Crafts für Synthesen in der aromatischen Reihe beschrieben haben, mit Erfolg durchgeführt ist[1]), liegt bisher noch kein Versuch vor, die Homologen des Thiophens nach der Wurtz-Fittig'schen Methode zu gewinnen. Der Grund hierfür war die schwierige Beschaffung von Monobromthiophen; denn bei der Bromirung des Thiophens bildet sich reichlich Dibromthiophen neben nur äusserst geringen Mengen der Verbindung C_4H_3BrS. Diese Schwierigkeit ist beseitigt, seitdem G. Dyson und der Eine von uns gefunden haben, dass sich das

Monojodthiophen, C_4H_3JS,

mit grösster Leichtigkeit darstellen lässt[2]).

Jod und Jodsäure, oder besser Jod und Quecksilberoxyd, welche auf Benzol erst in höherer Temperatur einwirken, verwandeln das

---

[1]) A. Comey, diese Berichte XVII, 790; A. Peter, diese Berichte XVII, 1341.

[2]) Hr. Dyson, welcher leider durch Weggang von Zürich genöthigt war, seine Arbeit abzubrechen, hat das Monojodthiophen und das schön krystallisirende Dijodthiophen, $C_6H_2J_2S$, rein dargestellt und analysirt; das Verfahren erlaubt ohne Zweifel auch 3 und 4 Atome Jod in das Thiophen einzuführen. Ueber diese Körper theilt mir Hr. Dyson Folgendes mit:

Monojodthiophen. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
S	15.2	15.4 pCt.
J	60.4	59.9 »

Dijodthiophen: In ganz analoger Weise mit der entsprechenden Menge Jod und Quecksilberoxyd erhalten, bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 40.5°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
S	9.5	9.8 pCt.
J	75.5	75.6 »

V. Meyer.

Thiophen schon bei Zimmertemperatur in seine Jodsubstitutionsprodukte, so dass man aus rohem, benzolhaltigem Thiophen mit Leichtigkeit reines Jodthiophen gewinnt. Auch kann man nach Belieben einfach oder mehrfach substituirte Thiophene darstellen, indem man die Menge des Jodirungsgemisches variiren lässt. Zur Darstellung der Monojodverbindung werden 50 g Rohthiophen (50—60 procentig) mit 75 g Jod versetzt und nun allmählich und ohne Abkühlung so lange gelbes Quecksilberoxyd zugegeben, bis alles Jod gelöst ist. Dabei erhitzt sich das Gemisch je nach der Menge des auf einmal zugegebenen Quecksilberoxyds mehr oder weniger stark. Wenn kein freies Jod mehr vorhanden ist, so wird die Reaktionsflüssigkeit durch ein Filter vom Jodquecksilber abgegossen und dieses mehrmals mit Aether ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Aethers erst auf dem Wasserbad erhitzt und dann fraktionirt. Durch wenige Destillationen gelingt es, das Monojodthiophen sowohl von Benzol, als auch von höher substituirten Jodverbindungen zu trennen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_4S + 2\,J_2 + HgO = 2\,C_4H_3JS + HgJ_2 + H_2O.$$

Die Ausbeute beträgt 32 g reines Produkt aus 50 g Rohthiophen.

Einmal haben wir die unliebsame Entdeckung gemacht, dass Jod auch ohne Zusatz von Quecksilberoxyd auf Thiophen einwirkt. Es war nämlich eine Portion Thiophen mit der nöthigen Menge Jod einige Stunden in einem zugepfropften Kolben stehen geblieben und das beabsichtigte Zufügen von Quecksilberoxyd noch unterlassen worden. Während dieser Zeit war eine so heftige Zersetzung eingetreten, dass die ganze Masse unter Schwefelwasserstoffentwicklung verharzte, der Pfropfen hinausgetrieben und der Kolbeninhalt hoch in die Luft geschleudert wurde. Es ist daher für die Darstellung des Jodthiophens nothwendig, das mit Jod versetzte Thiophen sogleich mit Quecksilberoxyd weiter zu verarbeiten.

Das Jodthiophen, C_4H_3JS, bildet ein Oel, welches vom Jodbenzol nicht zu unterscheiden ist. Siedepunkt (182° uncorrigirt), Geruch, Viscosität, Art der Färbung beim Aufbewahren u. s. w. stimmen mit Allem, was für die Benzolverbindung bekannt ist, völlig überein. Wir haben dasselbe zunächst zur Synthese des

Aethylthiophens, $C_4H_3S\,.\,C_2H_5$,

benutzt. Denn der Steinkohlentheer, welcher uns die methylirten Benzole in reichlicher Menge liefert, ist auch die rechte Quelle für die Gewinnung der methylhaltigen Homologen des Thiophens; aber wie er uns bei der Gewinnung des Aethylbenzols im Stiche lässt, so sind wir auch für die Darstellung der äthylirten, propylirten u. s. w. Thiophene zunächst auf den Weg der Synthese gewiesen.

Die Darstellung geschah vollständig nach dem von Fittig und König[1]) genau beschriebenen, ausgezeichneten Verfahren für die Gewinnung des Aethylbenzols aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium in absolut-ätherischer Lösung, so dass eine Beschreibung unseres Versuches nur eine Wiederholung jener wohlbekannten Vorschrift sein kann. Auch die Art des Verlaufs der Reaktion war völlig die gleiche, nur war der restirende Brom- und Jodnatriumschlamm braun, während er bei der Aethylbenzolsynthese blau erhalten wird. Auch die Gewinnung des Produktes geschieht ganz wie beim Aethylbenzol. Der Aether wird durch Destillation im Wasserbade entfernt — er enthält stets etwas regenerirtes Thiophen, das durch die Indopheninreaktion leicht erkannt wird, gerade wie bei den Synthesen mit Brombenzol etwas Benzol regenerirt wird — dann wird das Hauptprodukt durch rasches Erhitzen des freischwebend aufgehängten Reaktionskolbens über freier Flamme abdestillirt. Hierbei geht der neue Körper, zunächst schwach bläulich fluorescirend, unter Erscheinungen über, welche denen bei den Kohlenwasserstoffsynthesen so völlig gleichen, dass es während des Versuches schwer ist, sich vorzustellen, dass der neue Körper nicht wirklich ein aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern eine, demselben ähnliche, aber schwefelhaltige Verbindung sei.

Die Reinigung durch Fraktioniren erfolgt leicht und führt zu einem Produkte, welches denn auch von dem reinen Aethylbenzol kaum zu unterscheiden ist.

Folgende Mengenverhältnisse kamen in Verwendung: 20 g Jodthiophen; 10.4 g Aethylbromid; 10 g Natrium. Das Aethylthiophen bildet ein farbloses Oel, welches genau den Siedepunkt des Aethylbenzols besitzt — 132 bis 134° corrigirt — (Siedepunkt des Aethylbenzols 134°), wasserhell, stark lichtbrechend ist und auch im Geruch dem reinen Aethylbenzol gleicht.

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt das Aethylthiophen in sehr schöner Weise und zwar kann die Farbennuance von derjenigen des Thiotolens kaum unterschieden werden. Hier sei bemerkt, dass die Laubenheimer'sche Reaktion mit den reinen Thiophenen nur gelingt, wenn man sehr stark verdünnt und höchstens so viel vom Thiophen verwendet, als an einem Glasstab hängen bleibt; sonst tritt Bräunung durch Verharzung ein.

Analyse.

0.1417 g Substanz gaben 0.2941 g $BaSO_4$, entsprechend 0.04043 g Schwefel.

	Ber. für C_6H_8S	Gefunden
S	28.57	28.53 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 278.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Aethylthiophens im Pyrometer 1.0352.
» » Wassers » » 1.0455.
Specifisches Gewicht bei 24° = 0.990.

Normales Propylthiophen, $C_4H_3S.C_3H_7$,

erhielten wir in ganz analoger Weise wie Aethylthiophen. Es wurden in Reaktion gebracht: 25 g Jodthiophen, 20 g normales Propylbromid und 10 g Natrium. Das Propylthiophen ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welches von 157.5—159.5° corrigirt siedet. (Siedepunkt des normalen Propylbenzols 157°.)

Auch dieses Homologe zeigt die Laubenheimer'sche Reaktion in vollkommener Art.

Analyse.

0.1532 g Substanz gaben 0.2860 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03932 g Schwefel.

	Ber. für $C_7H_{10}S$	Gefunden
S	25.39	25.66 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Propylthiophens im Pyrometer 1.0198.
» » Wassers » » 1.0466.
Specifisches Gewicht bei 16° = 0.974.

Wir haben weiter noch das

normale Butylthiophen, $C_4H_3S.C_4H_9$,

dargestellt und zwar, indem 25 g Jodthiophen, 20 g normales Butylbromid und 10 g Natrium mit einander in Reaktion gebracht wurden.

Den zu dem Versuche erforderlichen normalen Butylalkohol verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Fitz in Strassburg, welcher dem Einen von uns im Laufe der letzten Jahre wiederholt grössere Mengen dieses kostbaren Körpers zur Verfügung gestellt hat.

Die Umwandlung des Alkohols in Bromür geschah nach dem Verfahren von Linnemann[1]).

Das Butylthiophen ist ebenfalls ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches constant zwischen 181—182° corrigirt siedet. (Siedepunkt des normalen Butylbenzols 180°.)

[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 198.

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt dasselbe in prächtigster und noch intensiverer Weise als die eben beschriebenen Thiophene. Die Nuance des erhaltenen Farbstoffes ist blauer und weniger rothviolett als bei den niedrigeren Homologen. Auch ist zu bemerken, dass die Synthese in diesem Fall besonders glatt verlief und die Ausbeute daher eine noch bessere war, als in den zuvor beschriebenen Fällen.

Analyse.

0.1407 g Substanz gaben 0.2365 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03252 g Schwefel.

	Ber. für $C_8H_{12}S$	Gefunden
S	22.86	23.11 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Butylthiophens im Pykrometer 1.4962.
» » Wassers » » 1.5632.
Specifisches Gewicht bei 19° = 0.957.

Methylthiophen.

Die Synthese des Methylthiophens gelingt genau in derselben Weise wie die der höheren Homologen, merkwürdiger Weise aber nimmt sie einen viel langsameren Verlauf. Bei einem Versuche vergingen neun Tage bis zum Eintreten der Reaktion, welche dann aber rasch zu Ende ging. Bei einem andern Versuche begann die Reaktion am dritten Tage, vollzog sich aber langsam erst im Verlaufe des vierten und fünften Tages. Alle Erscheinungen sind im übrigen die gleichen, wie bei den zuvor beschriebenen Synthesen. Die Ausbeute an Methylthiophen ist gut. Dasselbe wurde in üblicher Weise isolirt und durch Rektifikation gereinigt. Es gleicht dem früher von uns aus Steinkohlentheer isolirten Thiotolen vollständig; der Siedepunkt (110—112° uncorrigirt) sowie die Nuance bei der Laubenheimer'schen Reaktion sind die gleichen. Ob das durch Synthese erhaltene Thiotolen identisch oder isomer ist mit dem aus Steinkohlentheer dargestellten, muss durch eine genauere Untersuchung geprüft werden.

Analyse des synthetisch erhaltenen Methylthiophens.

0.1360 g Substanz gaben 0.3234 g $BaSO_4$, entsprechend 0.04446 g Schwefel.

	Ber. für C_5H_6S	Gefunden
S	32.65	32.69 pCt.

Wir stellen zum Schluss die bis jetzt untersuchten Thiophene übersichtlich zusammen:

	Siedepunkt	Spec. Gew.	Erhalten:
Thiophen, C_4H_4S,	84°	1.062	aus Theer
Methylthiophen (Thiotolen), $C_4H_3S---CH_3$,	113°	1.019	aus Theer und durch Synthese aus Thiophen
Aethylthiophen, $C_4H_3S---C_2H_5$,	132—134°	0.990	durch Synthese aus Thiophen
Normalpropylthiophen, $C_4H_3S---C_3H_7$,	157.5—159.5°	0.974	durch Synthese aus Thiophen
Normalbutylthiophen, $C_4H_3S---C_4H_9$,	181—182°	0.957	durch Synthese aus Thiophen.

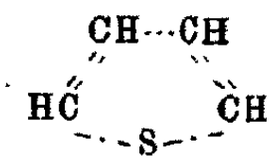
Zürich, im Juni 1884.

---

372. Victor Meyer: Untersuchungen über Isomerie in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 30. Juni.)

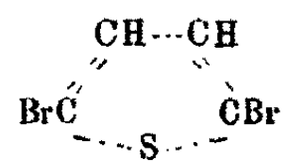
Die von mir vermuthungsweise aufgestellte Constitutionsformel des Thiophens:



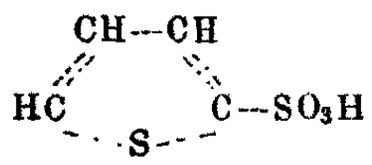
involvirt den Schluss, dass dieser dem Benzol so ausserordentlich ähnliche Körper sich von jenem in einem Punkte wesentlich unterscheiden müsse: die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens sollten in 2 isomeren Modificationen bestehen. Es erschien mir wichtig, dies experimentell zu prüfen; denn es fehlt bisher noch an entscheidenden Anhaltspunkten für die Beurtheilung der Constitution des Thiophens, wie des Pyrrols und Furfurans, und es stand zu hoffen, dass solche Versuche immerhin Rückschlüsse auf dieselbe ermöglichen würden. Um die Frage zu untersuchen, bot sich der folgende Weg: Dibromthiophen, $C_4H_2Br_2S$, welches leicht in grösserer Menge zu erhalten ist, wird in eine Sulfosäure $C_4HBr_2S---SO_3H$ übergeführt, diese mittelst Natriumamalgam entbromt, und die so entstehende Thiophensulfosäure mit der bekannten, durch direkte Sulfurirung des Thiophens entstehenden Säure verglichen.

Die folgende Erwägung machte es von vornherein wahrscheinlich, dass hierbei in der That eine von der bekannten Sulfosäure ver-

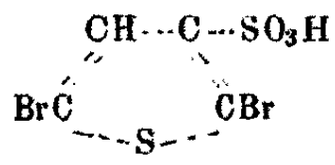
schiedene Modification entstehen werde: die Stellung der Bromatome im Dibromthiophen ist zwar noch unbekannt; aber die völlige Analogie, welche Benzol und Thiophen bei der Substitution zeigen, lässt immerhin vermuthen, dass das Dibromthiophen — gerade wie das bei der Bromirung des Benzols als weit überwiegendes Hauptprodukt entstehende Paradibrombenzol — die beiden Bromatome an denjenigen Plätzen enthalte, welche durch eine möglichst grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen *getrennt sind; dass also das Dibromthiophen* die Structur



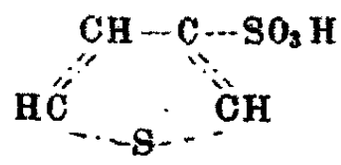
besitze, und dass somit die durch direkte Substitution aus dem Thiophen hervorgehenden Derivate die Substituenten an den, dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen, welche ich mit α bezeichnen will, enthalten. Ist dem wirklich so — ist also die gewöhnliche Thiophensulfosäure eine α-Verbindung, so wird diese durch die nachstehende Formel I auszudrücken sein, während Dibromthiophensulfosäure und die daraus durch Entbromung hervorgehende Sulfosäure den Formeln II und III entsprechen werden.



(I.)



(II.)



(III.)

Hiernach würde also in der That eine neue, die β-Thiophensulfosäure, entstehen. Sind diese Darlegungen auch vor der Hand noch Speculation, so reizten sie doch lebhaft zur Prüfung durch das Experiment, welcher sie alsbald unterworfen worden sind. Dieser Umstand möge es denn auch rechtfertigen, dass ich jene Betrachtungen — als ersten Versuch, zu einer Stellungschemie in der Thiophenreihe zu gelangen — schon jetzt mitzutheilen mir erlaube. Bei solchem Versuche musste ich nothwendigerweise von einer Hypothese ausgehen, wenn ich auch deren Sicherheit keineswegs überschätze. Die Erfahrungen in der Benzolreihe haben aber gelehrt, dass die Stellung der Substituenten bald sicher ermittelt werden konnte, trotzdem bekanntlich die ursprünglich gemachten Hypothesen keineswegs immer die richtigen waren.

Im vorliegenden Falle hat das Experiment den gemachten Voraussetzungen völlig entsprochen, was allerdings noch kein entscheidender Beweis ihrer Richtigkeit ist. Immerhin hatte ich die Befriedigung, die vorausgesehene isomere Thiophensulfosäure, ganz nach dem Gange der oben angedeuteten Versuche, wirklich entstehen zu sehen. Eine

Untersuchung, welche Hr. Joseph Langer auf meine Veranlassung unternahm, zeigte, dass alle in Betracht kommenden Reaktionen glatt durchführbar sind. Die schliesslich resultirende Thiophensulfosäure liefert, gerade wie die bereits bekannte, gut krystallisirende Derivate, so dass die Verschiedenheit beider gleich zusammengesetzter Körper leicht und sicher erkannt werden konnte.

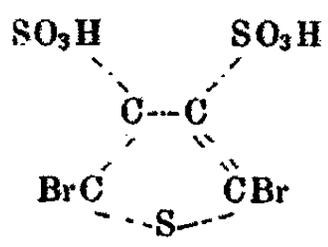
Noch eine weitere Beobachtung ist bei diesem Anlasse gemacht worden, welche mit der oben entwickelten Ansicht so gut harmonirt, dass sie ebenfalls die gemachten Voraussetzungen in gewissem Sinne bekräftigt. Ausser der erwähnten Monosulfosäure des Dibromthiophens, deren Gewinnung im Plane der Untersuchung lag, hat Hr. Langer aus dem Dibromthiophen auch eine Disulfosäure

$$C_4SBr_2\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$$

dargestellt, welche sich von den meisten bekannten Sulfosäuren — mit Ausnahme etwa der Aethionsäure — dadurch unterscheidet, dass sie, ähnlich wie die Phtalsäure, leicht ein sehr beständiges, schön krystallisirendes, in Wasser unlösliches Anhydrid bildet, das erst beim Kochen mit Alkalien wieder in die Säure, resp. deren Salze, übergeht. Dasselbe hat die Formel:

$$C_4SBr_2\left\{\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right.>O.$$

Die Existenz eines solchen Anhydrids macht es aber wahrscheinlich, dass die zugehörige Säure die Sulfogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalte, wie dies die obige Hypothese — nach welcher der neuen Sulfosäure die Formel:



zukommt — denn auch wirklich verlangt.

Um auch diese Art der Schlussfolgerung näher zu prüfen, ist eine Vergleichung isomerer Disulfosäuren des Thiophens in Angriff genommen worden. Offenbar ist von einer Para-Thiophendisulfosäure die Fähigkeit der Anhydridbildung nicht zu erwarten. In der That hat sich bei der α-Modification der Thiophendisulfosäure, welche neuerdings im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist, bisher eine Anhydridbildung in keiner Weise constatiren lassen.

Durch derartige Untersuchungen, deren experimenteller Verlauf hier ein ebenso glatter ist, wie in der aromatischen Reihe, hoffe ich

allmählich das Material zu gewinnen, um die Stellungsfrage bei den Thiophenderivaten mit einiger Sicherheit beurtheilen zu können. So werden hoffentlich analoge Ergebnisse erzielt werden wie in der aromatischen Reihe, bei welcher ja ebenfalls unsere Kenntniss von der Structur der Stammsubstanz wesentlich aus dem Studium der Substitutionserscheinungen und Isomerieen hervorgegangen ist.

Zürich, Juni 1884.

---

373. Joseph Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Folgenden erlaube ich mir die Versuche zu beschreiben, welche ich unternommen habe, um zu prüfen, ob nach der von Victor Meyer dargelegten Hypothese isomere Derivate des Thiophens sich erhalten lassen [1]). Ich versuchte zuerst eine neue Thiophensulfosäure zu erhalten, indem ich Dibromthiophen in eine Monosulfosäure, $C_4SHBr_2 . SO_3H$, überführte und aus dieser das Brom mittels Natriumamalgam entfernte. So gewann ich in der That eine β-Thiophensulfosäure, welche sich von der bisher bekannten, von V. Meyer und später von Weitz ausführlich untersuchten Säure durchaus unterscheidet. Zur näheren Bezeichnung der hier in Betracht kommenden Substanzen möge es gestattet sein, das folgende Schema einzuführen, welches wohl ohne besondere Erläuterung verständlich ist:

Dibromthiophenmonosulfosäure, $C_4Br_2HS\cdots SO_3H$.

Reines Dibromthiophen vom Siedepunkte 205—207° (uncorr.) wird mit seinem gleichen Volumen geschmolzener Pyroschwefelsäure versetzt. Die Einwirkung erfolgt unter lebhafter spontaner Erwärmung und die Flüssigkeit nimmt hierbei eine tiefrothe Färbung, etwa wie Chamäleonlösung, an. Sie wird einige Minuten stehen gelassen, dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei die rothe Farbe ver-

---

[1]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

schwindet, von allenfalls noch unangegriffen gebliebenem Oele und einer geringen Menge Harz abfiltrirt und das Filtrat in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet. Die Ausbeute an diesem ist eine sehr gute.

Das Bleisalz krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen, glänzenden Kryställchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Zur Analyse wurde es zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, gut abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet. Das Salz hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_4SHBr_3SO_3\\C_4SHBr_2SO_3\end{matrix}\right\}>Pb + 5^1/_2H_2O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	10.44	10.26	10.03 pCt.

im wasserfreien Salz:

	Berechnet	Gefunden
Pb	24.38	24.27 pCt.

Eine nähere Untersuchung dieser Säure lag nicht im Plane der Arbeit. Doch beabsichtige ich dieselbe immerhin durch Darstellung einiger Derivate noch weiter zu charakterisiren.

Entbromung der Sulfosäure.

Das eben beschriebene Bleisalz wurde in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Soda gefällt und das Filtrat durch Eindampfen einigermaassen concentrirt. Die Entbromung des Natriumsalzes gelingt mit ausserordentlicher Leichtigkeit. Versetzt man nämlich die wässrige Lösung mit 5procentigem Natriumamalgam, so erhitzt sich die Flüssigkeit von selbst sehr bedeutend und das Amalgam zergeht rasch. Man trägt nun dieses in Stücken allmählich ein, solange dasselbe noch rasch zerfliesst und die Flüssigkeit sich noch erwärmt. Die Beendigung der Entbromung erkennt man leicht, indem nun das Amalgam lange unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt. Um übrigens sicher zu sein, dass nunmehr die Entbromung vollendet, wurde eine Probe der Flüssigkeit mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, filtrirt, aus dem Filtrate das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt und das Filtrat vom Schwefelsilber abermals mit Natriumamalgam behandelt. Nach längerer Einwirkung liess sich indessen mit Silber kein Brom mehr in der Flüssigkeit nachweisen. —

Es ist bemerkenswerth, dass die Sulfosäure des Dibromthiophens sich so leicht und vollständig entbromen lässt, während das Dibromthiophen selbst bei tagelangem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol nur spurenweise angegriffen wird. Ganz analoge Beobachtungen sind bekanntlich in der aromatischen Reihe gemacht worden, denn während die gebromten Benzole selbst sich nur ausser-

ordentlich schwer in Benzol verwandeln lassen, gehen die Sulfosäuren und Carbonsäuren derselben bei der Behandlung mit Natriumamalgam mit grösster Leichtigkeit in bromfreie Verbindungen über.

Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird mit Salzsäure genau neutralisirt und zur Trockne verdampft, wobei das Natriumsalz der neuen Sulfosäure, gemengt mit Kochsalz und Bromnatrium, als weisses Krystallpulver zurückbleibt. Da eine Trennung des Salzes von den unorganischen Salzen keine Aussicht auf Erfolg bot, wurde dasselbe sogleich mittels Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt. Die Reaktionsmasse wurde durch gelindes Erhitzen von Phosphoroxychlorid theilweise befreit, mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt, welch letzterer, abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Verjagen das neue Sulfochlorid hinterliess. Schon bei diesem Versuche ergab sich die Verschiedenheit der neuen Säure von der α-Thiophensulfosäure: denn während diese ein flüssiges Chlorid bildet, erstarrt das neue Chlorid alsbald zu grossen Tafeln, welche sich durch Abpressen zwischen Filtrirpapier leicht rein erhalten liessen. Zur Analyse wurden dieselben einmal aus Aether umkrystallisirt.

β-Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S---SO_2Cl$,

bildet grosse, farblose Krystalle, deren Geruch genau derjenige des Benzolsulfochlorides ist, und welche in Aether leicht, in Ligroïn nicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 43° C. Eine kleine Probe des Sulfochlorides liess sich im Probirröhrchen unzersetzt destilliren. Eine Analyse des Salzes ergab:

Ber. für $C_4H_3S---SO_2Cl$		Gefunden
S	35.07	35.15 pCt.
Cl	19.45	19.01 »

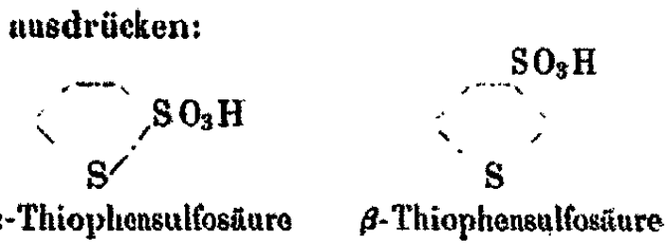
β-Thiophensulfamid, $C_4H_3S---SO_2NH_2$.

Das Chlorid wird in üblicher Weise mit festem, kohlensauren Ammoniak in das Amid übergeführt. Letzeres, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet glänzende Täfelchen, welche sich schon durch den Anblick vom α-Thiophensulfamid unterscheiden; denn dieses krystallisirt aus Wasser immer in Nadeln. Einen entscheidenden Beweis für die Verschiedenheit beider Körper lieferte die Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher für die α-Verbindung 142° C., für die neue Verbindung aber 148° C. beträgt. Diese Differenz ist zwar nicht gross, aber völlig beweisend, da sie sich bei wiederholtem Umkrystallisiren beider Präparate als durchaus constant erwies. Dreimal umkrystallisirte Präparate beider Verbindungen zeigten, am gleichen Thermometer gleichzeitig erhitzt, immer wieder dieselben Schmelzpunkte 142° C. und 148° C.

Das β-Amid giebt, wie alle analogen Thiophenderivate, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine tiefblaue Lösung. Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	8.59	8.80 pCt.

Diese Thatsachen genügen, um die Verschiedenheit der neuen Thiophensulfosäure von der bisher bekannten festzustellen. Eine nähere Untersuchung der neuen Säure beabsichtige ich später auszuführen. Die Constitution der beiden Säuren möchte ich vorläufig durch folgende Schemen ausdrücken:



α-Thiophensulfosäure β-Thiophensulfosäure

Dibromthiophendisulfosäure, $C_4Br_2S\left\{\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$.

Im Vorstehenden wurde die Einwirkung gleicher Volumen Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure beschrieben. Ganz andere Erscheinungen treten auf, wenn man die Pyroschwefelsäure in grossem Ueberschusse anwendet.

1 Volumen Dibromthiophen wurde mit 4 Volumen Pyroschwefelsäure vermischt. Unter lebhafter Erwärmung resultirt eine Flüssigkeit von tief grünblauer Farbe, welche nach einigen Minuten zu einem dicken Brei lebhaft glänzender, weisser Blättchen erstarrt. Die Mischung wird vorsichtig in Wasser gegossen, wobei die Farbe verschwindet und ein reichlicher Niederschlag jener weissen Blättchen erhalten wird. Diese werden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wurden dieselben im Wasserbade getrocknet, in warmem Benzol gelöst und aus der Lösung duuch Ligroïn wieder ausgefällt. Nach den Eigenschaften dieser Substanz vermuthete ich zunächst in derselben einen dem Sulfobenzid analogen Körper von der Formel $SO_2<\begin{matrix}C_4SBr_2\\C_4SBr_2\end{matrix}$ vor mir zu haben. Allein die Analyse und nähere Untersuchung desselben belehrten mich bald eines anderen. Die neue Substanz erwies sich als das innere Anhydrid einer Dibromthiophendisulfosäure von der Zusammensetzung $C_4Br_2S<\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}>O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	25.00	25.20 pCt.
Br	41.66	41.20 »

Die Eigenschaften des neuen Körpers sind theilweise schon oben geschildert. Es bleibt noch hinzuzufügen, dass derselbe keinen eigentlichen Schmelzpunkt hat, sondern sich beim Erhitzen oberhalb 150° C.

bräunt und endlich oberhalb 200° C. unter Zersetzung verflüssigt. In Wasser und Ligroïn unlöslich, wird der Körper von Alkohol und Benzol leicht, von Aether etwas schwieriger aufgelöst. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt die alkoholische Lösung desselben: während kleine Proben derselben bei raschem Verdunsten den Körper in eisblumenähnlichen Krystallen abscheiden, geben grössere Mengen bei langsamer Verdampfung nur ein Oel, ein Verhalten, welches sich ohne Zweifel durch allmähliche Esterbildung erklärt.

Die Auffassung des Körpers als Säureanhydrid bedurfte noch des experimentellen Beweises. Beim Kochen mit Wasser nur langsam veränderlich, widersteht der Körper doch der Einwirkung der Alkalien nicht, obwohl auch diese ihn nur bei längerem Kochen auflösen. Werden die Krystalle mit einem grossen Ueberschusse von Barytwasser, dem noch fester Aetzbaryt zugesetzt ist, andauernd gekocht, so gehen dieselben allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit wird nun heiss filtrirt, wobei wegen der Schwerlöslichkeit des neu entstehenden Baryumsalzes auf genügende Verdünnung zu achten ist. Der überschüssige Aetzbaryt wird mittels Kohlensäure entfernt, die Lösung abermals filtrirt und durch Eindampfen etwas concentrirt. Alsbald scheidet sich ein Baryumsalz in schönen, weissen Krystallen aus, welche indessen leicht noch etwas kohlensauren Baryt enthalten. Man dampft daher zur Trockne ein und krystallisirt den Rückstand aus viel heissem Wasser um.

Auf diese Weise erhält man das Barytsalz in prächtig weissen, atlasglänzenden Spiessen, welche, wie schon erwähnt, schwer löslich in Wasser sind. Dieselben haben die Formel $C_4SBr_2\left(\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\right)>Ba + 1H_2O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.24	3.67 pCt.
Ba	25.51	25.75 »

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der neuen Disulfosäure ist ohne Zweifel die Fähigkeit derselben, ein Anhydrid zu bilden, welche meines Wissens bisher bei ähnlichen Sulfosäuren noch nicht beobachtet worden ist. Es hat dies vermuthlich seinen Grund in der benachbarten Stellung der beiden Sulfogruppen, und es erscheint hiernach von Interesse, auch in der aromatischen Reihe *o*-Disulfosäuren auf die Fähigkeit der Anhydridbildung zu prüfen. [1])

Diese Untersuchungen setze ich fort und hoffe bald über die weiteren Ergebnisse berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

[1]) Versuche, die *o*-Benzoldisulfosäure in ein Anhydrid zu verwandeln, sind im hiesigen Laboratorium bereits im Gange. Victor Meyer.

374. B. Lach: Zur Kenntniss der Aldoxime. II.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Anschliessend an meine erste Mittheilung über die Aldoxime[1]) erlaube ich mir, heute über Versuche zu berichten, die durch folgende Erwägung veranlasst wurden: Während nach Gabriel[2]) das Nitrobenzaldoxim mit Essigsäureanhydrid keinen Ester giebt, sondern in Nitrobenzonitril übergeht, lässt sich nach Westenberger[3]) das Terephtalaldoxim glatt acetyliren. — Offenbar können also die Aldoxime durch Säurechloride oder Anhydride in 2 Arten angegriffen werden, welche den Gleichungen entsprechen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} X \\ | \\ CH{:::}NOH \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COCl \end{array} = HCl + \begin{array}{c} X \\ | \\ CH{:::}N.O.C_2H_3O. \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} X \\ | \\ CH{:::}NOH \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COCl \end{array} = HCl + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{c} X \\ | \\ C{\equiv}\equiv N. \end{array}$$

Um nun zu erfahren, welche Aldoxime nach der einen, welche aber nach der anderen Art reagiren, habe ich eine Reihe verschiedenartiger Aldoxime der Einwirkung von Säurechloriden, resp. Anhydriden, ausgesetzt. — Meist wurde die Einwirkung sowohl mit Chloracetyl, als auch Essigsäureanhydrid vorgenommen, genauer aber die Reaction des Anhydrides untersucht, da das Chloracetyl zu heftig wirkt und dadurch die Untersuchung erschwert wird.

Zuerst habe ich das

Benzaldoxim

untersucht. — Ich erhielt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und nachheriger Destillation eine bei 190° C. constant siedende, wasserhelle, angenehm nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_6H_5{\cdots}C{\equiv}\equiv N$	Gefunden
N	13.59	13.60 pCt.

Es lag also, wie erwartet, Benzonitril vor, entstanden nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5{\cdots}C{:::}NOH \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} C_2H_3O \diagdown \\ \\ C_2H_3O \diagup \end{array} \!\!>O = C_6H_5{\cdots}C{\equiv}\equiv N + 2C_2H_4O_2.$$

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1780b.
[2]) Diese Berichte XIV, 2338.
[3]) Diese Berichte XVI, 2991b.

Acetäther des Orthooxybenzonitriles.

Wie ich schon (l. c.) mitgetheilt, giebt Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl behandelt, ein bei 252—254° C. siedendes Oel. Ich habe dasselbe der Analyse unterzogen, welche ergab:

Ber. für $C_9H_7O_2N$		Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.69	8.22	8.76 pCt.

Somit lag der erwartete Acetäther des Salicylnitriles vor, denn ein Diacetäther des Aldoximes erfordert nur 6.34 pCt. Stickstoff.

Der Körper hat die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} O.C_2H_3O & (1) \\ C\equiv N & (2) \end{cases}$$

Acetäther des Paraoxybenzonitriles.

Paraoxybenzaldoxim wurde analog wie oben behandelt. Ich erhielt eine bei 265—266° C. destillirende, wasserhelle Flüssigkeit, die alsbald zu weissen Nadeln völlig erstarrte, welche bei 57° C. schmolzen. Der Geruch ist schwach aromatisch.

Die Krystalle wurden abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und auf Stickstoff untersucht.

Ber. für $C_9H_7O_2N$		Gefunden
N	8.69	8.35 pCt.

Der Körper hat die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} O.C_2H_3O & (1) \\ C\equiv N & (4) \end{cases}$$

Um auch einen Körper der fetten Reihe zu untersuchen, stellte ich mir nach Westenberger[1]) das

Oenanthaldoxim

dar. Ich erhielt es in schönen Tafeln und behandelte diese genau so, wie früher beschrieben mit Essigsäureanhydrid.

Ich erhielt bei der folgenden fractionirten Destillation eine bei 175—177° C. constant übergehende, klare, angenehm riechende Flüssigkeit. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_{13}.C\equiv N$		Gefunden
N	12.61	13.01 pCt.

Es ist also auch hier ein Nitril und zwar das Oenanthnitril entstanden, welches die Formel $C_6H_{13}-C\equiv N$ hat und nach Mehlis[2]) den Siedepunkt 175—178° C. zeigt.

---

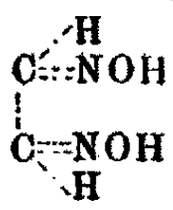
[1]) Diese Berichte XVI, 2991 b.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 185, 368.

Da sonach sämmtliche bisher untersuchten Monoaldoxime in Nitrile, nicht aber in Acetester übergingen, Westenberger aber aus einem Dialdoxim, dem Terephtalaldoxim, auf analogem Wege einen Diacetyläther erhalten hatte, so untersuchte auch ich das Aldoxim eines Dialdehydes und zwar das des

Glyoxales,

welches ich nach Victor Meyer und Wittenberg[1]) in das Glyoxim



überführte; dieses behandelte ich mit Essigsäureanhydrid.

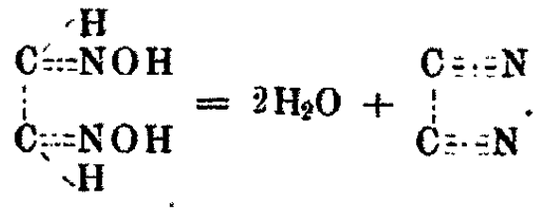
Wenn auch hier ein Nitril sich bildete, so musste es Cyangas sein.

Demzufolge erwärmte ich die Mischung von 1 Molekül Glyoxim und etwas mehr als 2 Molekülen Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen. Es trat alsbald eine Gasentwicklung ein, das entweichende Gas wurde durch ein System von Anlagen geführt, in welchen sich concentrirte Kalilauge befand.

In der 1. und 2. Vorlage konnten bedeutende Mengen von Cyan nachgewiesen und in Form von Berliner Blau isolirt werden.

Die Kalilauge der 1. Vorlage bräunte sich und beim Erwärmen der Lauge entwickelte sich Ammoniak.

Die Reaction verläuft also nach dem Schema:



In dem Kölbchen hatten sich nach dem Erkalten Krystalle abgesetzt. Dieselben wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 120° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_6H_8O_4N_2$	Gefunden
N	16.2	15.9 pCt.

Es lag also das diacetylirte Glyoxim vor. Glyoxim erfordert 31.81 pCt. Stickstoff.

Beim längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzen sich diese Krystalle völlig und eine Probe davon liess dann im Vacuum über Natronkalk keine Spur Substanz zurück.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 500a.

Sonach wird das Glyoxim durch Essigsäureanhydrid zunächst in einen Ester:

$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}O{-}C_2H_3O \\ \vdots \\ CH{=}N{-}O{-}C_2H_3O \end{array}$$

übergeführt, der beim längeren Erhitzen mit dem Säureanhydrid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}O{-}C_2H_3O \\ \vdots \\ CH{=}N{-}O{-}C_2H_3O \end{array} = 2C_2H_4O_2 + \begin{array}{l} C{\equiv}N \\ \vdots \\ C{\equiv}N \end{array}$$

völlig in Essigsäure und Cyangas gespalten wird.

Gestützt auf diese Versuche lässt sich wohl behaupten, dass in der überwiegenden Anzahl der Fälle Aldoxime durch Essigsäureanhydrid in Nitrile übergeführt werden.

Das Auftreten von Acetäther in gewissen Fällen könnte so zu erklären sein, dass derselbe als Uebergangsstufe bei der Bildung der Nitrile entsteht, als leicht zersetzlich aber unter Abspaltung von Essigsäure in Nitril übergeht nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad X{-}C\begin{cases} H \\ NOH \end{cases} + C_2H_3OCl = HCl + X{-}C\begin{cases} H \\ N.O.C_2H_3O \end{cases}.$$

$$\text{II.}\quad X{-}C\begin{cases} H \\ NO.C_2H_3O \end{cases} = C_2H_4O_2 + X{-}C{\equiv}N.$$

Zugleich erlaube ich mir die Bemerkung, dass ich die Untersuchung von Isophtalaldoxim in dieser Richtung beabsichtige. — Mein hochverehrter Lehrer Hr. Prof. V. Meyer möge mir gestatten, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank als schwachen Beweis meiner Verehrung auszusprechen.

Zürich, den 31. Mai 1884. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

375. E. Spiegler: Ueber einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Gelegentlich meiner kürzlich beschriebenen Versuche [1]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Euxanthon und Diphenylenketonoxyd war die Frage entstanden, ob und in welcher Weise das Molekulargewicht von Ketonen auf deren Reaktionsfähigkeit dem Hydroxylamin gegenüber einen Einfluss habe.

[1]) Diese Berichte XVII, 807.

Zur Entscheidung dieser Frage, zunächst in der aromatischen Reihe, waren einige kohlenstoffreichere Ketone, bis hinauf zum Naphtylphenylketon — welches letztere noch leicht ein Acetoxim mit 17 Kohlenstoffatome liefert — untersucht worden. Um nun diese Frage auch für die Fettreihe zu prüfen, habe ich das Verhalten mehrerer sehr hochmolekularer Ketone gegen Hydroxylamin geprüft und gefunden, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette die Reaktionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes durchaus nicht aufhebt, nur geht bei solchen Körpern die Reaktion, wie sich erwarten lässt, etwas langsamer vor sich. Bis jetzt habe ich constatirt, dass selbst Ketone mit 27 und 35 Atomen Kohlenstoff im Molekül glatt in Acetoxime verwandelt werden können.

Methylnonylacetoxim $C_{11}H_{23}NO$.

Das entsprechende Keton wurde nach der Methode von Hallwachs aus käuflichem Rautenöl erhalten und mit einer überschüssigen Menge alkalisch gemachter Hydroxylaminlösung mehrere Tage im Wasserbade erwärmt. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben hinterblieb ein hellgelbes Oel, das nach mehreren Tagen im Vacuum zu 1—2 cm langen Nadeln erstarrte. Diese, gereinigt, stellen blendend weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 42° C. dar.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $CH_3CNOH.C_9H_{19}$		Gefunden
N	7.56	7.86 pCt.

Von den folgenden beiden Ketonen, Myriston und Stearon verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Herrn Prof. Krafft in Basel zwei schöne Präparate, für welche ich Demselben zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

Myristoxim $C_{27}H_{55}NO$

wurde wie die vorige Verbindung durch mehrtägige Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton erhalten.

Es stellt einen amorphen Körper dar und schmilzt bei 51° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. f. $C_{13}H_{27}$---$CNOH$—$C_{13}H_{27}$		Gefunden
N	3.42	3.63 pCt.

In gleicher Weise wurde das

Stearoxim $C_{35}H_{71}NO$

erhalten. Es ist ein weisser Körper von Stearin ähnlichem Aussehen und schmilzt bei 62—63° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	2.68	2.41 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

376. Victor Meyer und Otto Stadler: Zur Analyse flüchtiger organischer Schwefelverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Folgenden erlauben wir uns, eine auffallende Beobachtung zu besprechen, durch deren Publikation vielleicht hier und da einem Fachgenossen zeitraubende Irrthümer erspart werden können.

Vor Kurzem beschäftigten wir uns mit der Untersuchung eines flüchtigen Oeles, welches, nach seiner Abstammung, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten musste, vielleicht aber auch stickstoffhaltig sein konnte. Da die Stickstoffprobe durch Schmelzen mit Kalium, wegen des grossen Schwefelgehaltes der Substanz, kein sicheres Resultat erwarten liess, führten wir sogleich eine Stickstoffbestimmung nach Dumas aus und erhielten dabei ein bedeutendes Gasvolumen, welches einem Stickstoffgehalt von ca. 14 pCt. entsprach. Wir zweifelten daher anfangs kaum, es wirklich mit einer stickstoffreichen Substanz zu thun zu haben. Allein die nähere Untersuchung des Körpers nahm einen Verlauf, welcher uns die Auffassung mehr und mehr bezweifeln liess, und da die erwähnte Stickstoffbestimmung, obwohl sie im Allgemeinen normal verlaufen war, doch — wie es bei flüchtigen Oelen wohl vorkommt — einen etwas zu raschen Gang genommen hatte, so wiederholten wir die Bestimmung vorsichtig in der Art, dass die Operation ziemlich langsam von statten ging. Zu unserer Ueberraschung erhielten wir jetzt nur wenige Cubikcentimeter Gas, einem Stickstoffgehalt von 3.1 pCt. entsprechend. Als nun endlich eine dritte Bestimmung äusserst langsam und unter Vorlage einer bedeutenden Schicht von chromsaurem Blei ausgeführt wurde, bemerkten wir nur noch irrelevante Spuren von durch Alkali nicht absorbirbarem Gas; die Substanz erwies sich als stickstofffrei. Das in den früheren Bestimmungen von uns erhaltene, für Stickstoff angesehene Gas wurde nun genauer untersucht und als Kohlenoxyd erkannt. Es brannte mit blauer Flamme und wurde von salzsaurer Kupferchlorürlösung fast ohne Rückstand absorbirt.

Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung kann wohl nur in dem Schwefelreichthum der Substanz und ihrer gleichzeitigen leichten Flüchtigkeit liegen. Vermuthlich bildete sich bei der raschen Verbrennung unserer Substanz vorübergehend schweflige Säure, welche, unter den Bedingungen des Versuches — bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen u. s. w. — die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirte. Wenigstens spricht hierfür der Umstand, dass, als wir eine flüchtige schwefelfreie Substanz nach der Dumas'schen Methode absichtlich zu rasch verbrannten, keine nennenswerthen Mengen von

Kohlenoxyd erhalten wurden. Wir haben ferner wirklich kleine Mengen Kohlenoxyd erzeugen können, indem wir Kohlensäure gemengt, mit schwefliger Säure — beziehungsweise den durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenvitriol entwickelten Dämpfen — über glühende Kupferspiralen leiteten.

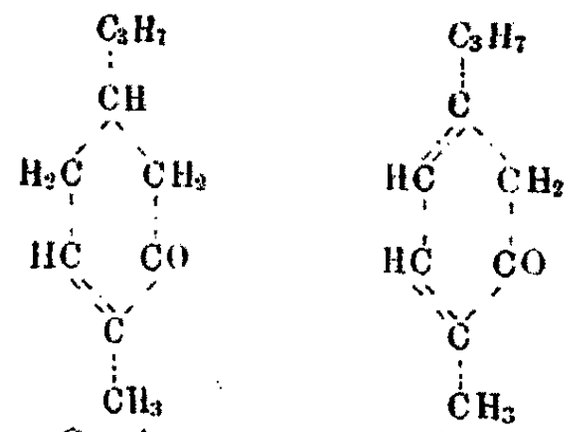
Für die analytische Praxis ergiebt sich aus der mitgetheilten Beobachtung der Schluss, dass leicht flüchtige Oele, welche gleichzeitig Schwefel und Stickstoff enthalten, bei der Analyse nach dem Dumas'schen Verfahren sehr langsam und unter Vorlegung einer langen Schicht Bleichromat verbrannt werden müssen. Auch wird es sich empfehlen, bei solchen Körpern das erhaltene Stickgas auf einen etwaigen Gehalt an Kohlenoxyd zu prüfen.

Zürich, Juni 1884.

377. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss des Carvols.

(Eingegangen am 30. Juni.)

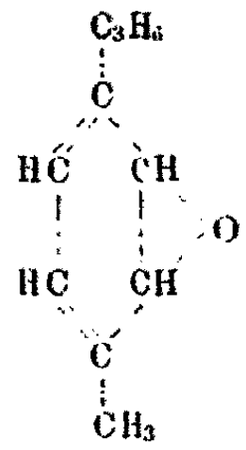
Eine Untersuchung über das von E. Nägeli entdeckte Camphoroxim,[1]) die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wird, liess es wünschenswerth erscheinen, die Beziehungen des Camphers zu dem im Kümmelöl vorkommenden Carvol, $C_{10}H_{14}O$, festzustellen. Bekanntlich hat Kekulé schon vor längerer Zeit[2]) für diese Substanz eine Constitutionsformel aufgestellt, welche seiner Campherformel vollkommen analog ist:



Kekulé hat aber diese Formel des Carvols für minder wahrscheinlich erklärt als eine andere, in der der Sauerstoff ähnlich ge-

[1]) Diese Berichte XVI, 494.
[2]) Diese Berichte VI, 933.

bunden erscheint, wie im Aethylenoxyd, und die dem folgenden Schema entspricht:



Letztere Formel ist dann auch in die Lehrbücher übergegangen.

Um die Art und Weise der Bindung des Sauerstoffs zu erkennen, bot sich in der Hydroxylaminreaktion von V. Meyer und in der Phenylhydrazinreaktion von E. Fischer das bequemste Mittel dar. Kommt dem Carvol die erste der beiden aufgestellten Formeln zu, so muss es mit diesen Verbindungen reagiren. Im zweiten Falle ist eine Reaktion nicht zu erwarten, da Körper vom Charakter des Aethylenoxyds diesen Substanzen gegenüber ohne Einwirkung bleiben.

Carvol und Hydroxylamin.

Carvol, das aus den höher siedenden Bestandtheilen des Kümmelöls vermittelst seiner Schwefelwasserstoffverbindung abgeschieden war, wurde mit Alkohol und freiem Hydroxylamin mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel ausschied, das bald zu einer weissen, festen Masse erstarrte. Diese wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei nur geringe Mengen einer öligen Substanz zurückblieben, die durch Filtration durch ein nasses Filter entfernt wurde. Die salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Ammon übersättigt, wobei sich weisse Blättchen abschieden, die getrocknet den Schmelzpunkt 66.5° C. zeigten.

Die Analyse bewies, dass die Reaktion nach der Gleichung

$$C_{10}H_{14}O + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_{14}NOH$$

verlaufen war.

	Gefunden	Berechnet
N	8.66	8.48 pCt.

Der neue Körper wäre als Carvoxim zu bezeichnen.

Carvol und Phenylhydrazin.

Carvol wurde in Alkohol gelöst und mit einer Solution von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Schon nach wenigen Minuten schieden sich feine, weisse Nadeln in reichlicher Menge aus, die abgesaugt

und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. So gereinigt schmolzen sie bei 106° C., doch war schon bei 100° eine Erweichung der Substanz zu bemerken. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel $C_{10}H_{14}N.NH.C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
N	11.87	11.67 pCt.

Nach diesen Versuchen ist also die bisher gebräuchliche Formel des Carvols zu verlassen, und die von Kekulé zuerst aufgestellte gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit.

Die Untersuchungen über das Carvol werden fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

Berichtigung:

Jahrg. XVII, No. 8, S. 1187, Z. 19 v. u. lies:	C	53.57	53.16 pCt.
	H	3.57	3.67 » statt
	C	46.15	45.53 pCt.
	H	4.61	4.83 »

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juli 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.